Distant-ENDOR und dynamische Kernspinpolarisation als Methoden zur Untersuchung organischer Moleküle im Singulettzustand in fester Matrix

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Edwin Boroske
aus
Leipzig (Bessarabien)

1976

Distant-ENDOR und dynamische Kernspinpolarisation als Methoden zur Untersuchung organischer Moleküle im Singulettzustand in fester Matrix

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Edwin Boroske
aus
Leipzig (Bessarabien)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Möbius

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Stehlik

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion: 4. 10. 76

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	6
II.	Experimenteller Aufbau und Probenpräparation	12
II.1.	Experimenteller Aufbau	12
II.1.1.	Aufbau des Distant-ENDOR-Spektrometers	12
II.1.2.	Direkter NMR-Nachweis von ^{1}H- und ^{2}H-Resonanzen	17
II.1.3.	Aufbau des Tieftemperatursystems für 1,5 bis 4,2K	20
II.2.	Probenauswahl und Präparation	22
III.	Phänomenologische Beschreibung der möglichen Ursachen des Distant-ENDOR-Effekts und bekannte theoretische Modelle	27
III.1.	Unterscheidung von Local- und Distant-ENDOR-Effekten	27
III.2.	Mechanismen der dynamischen Kernspinpolarisation (DNP)	31
III.2.1.	Der Festkörpereffekt	31
III.2.2.	Polarisation auf Grund der EPR-induzierten Abkühlung der Elektronendipolwechselwirkungen und von Kern-Elektronkreuzrelaxationen (DONKEY)	39
III.3.	Diskussion des Festkörpereffekts und des DONKEY-Effekts als mögliche Distant-ENDOR-Ursachen	46
III.4.	Bekannte Distant-ENDOR-Modelle	48
IV.	Ein Distant-ENDOR-Modell auf der Grundlage des DONKEY-Effekts	54
IV.1.	Gleichgewichtsdichtematrix des Systems $C_2D_4(COOH)_2$ + $COOH\ CD_2\ CD\ COOH$	54
IV.2.	Aufstellung der Ratengleichungen für die inversen Spintemperaturen unter Berücksichtigung von EPR- und NMR-Übergängen	60

IV.3.	Diskussion des DNP-Enhancements und der Hypothese einer gleichen Spintemperatur für die ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Kernspins	65
IV.4.	Diskussion der Distant-ENDOR-Signalamplituden dür die ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Resonanzen	69
V.	Statische Wechselwirkungskonstanten und molekulare Strukturgrößen	75
V.1.	Der Quadrupolhyperfeintensor des Deuteriums	75
V.2.	Der Dipolkopplungstensor	78
V.3.	Zusammenfassung der molekularen Strukturgrößen	79
VI.	Auswertung der DNP- und Distant-ENDOR-Effekte an ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Kernen des Systems $C_2D_4(COOH)_2$ + COOH CD_2 CD COOH	81
VI.1.	Auswertung der DNP-Experimente	82
VI.1.1.	DNP-Experimente zur Ermittlung des dominanten Polarisationspfades bei 4,2K	82
VI.1.2.	DNP-Effekte an Protonen bei 4,2 und 100K	86
VI.2.	Auswertung der Distant-ENDOR-Experimente	94
VI.2.1.	Signalamplituden der ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Resonanzen	94
VI.2.2.	Signalintensitäten im Deuteriumspektrum	99
VII.	Auswertung der gemessenen Kopplungstensoren in partiell deuterierter Bernsteinsäure $C_2H_4(COOD)_2$ und $C_2D_4(COOH)_2$	102
VII.1.	Die Quadrupolkopplungstensoren der Deuteriumatome im $C_2H_4(COOD)_2$- und $C_2D_4(COOH)_2$-Molekül	103
VII.2.	Die Tensoren der intra- und intermolekularen Protonenwechselwirkungen	111
VII.3.	Zusammenfassung der gemessenen geometrischen Strukturgrößen des Bernsteinsäuremoleküls	116

VIII. Zusammenfassung 119

IX. Literaturverzeichnis 122

X. Verwendete Symbole und Konstanten 129

I. Einleitung

Über erste erfolgreiche Distant-ENDOR-Experimente an Rubin-Einkristallen wurde 1960 und 1961 von R.W. Terhune /1,2/ und J. Lambe /3/ berichtet. Messungen an organischen Molekülen wurden 1970 von R.C. McCalley und A.L. Kwiram /4,5/ und 1971 und 1972 von L.R. Dalton und A.L. Kwiram /6,7,8/ durchgeführt. W.Th. Wenckebach /9,10/ untersuchte den Distant-ENDOR-Effekt von Kristallwasserprotonen in Kupferdoppelsalzen und schlug dafür ein Distant-ENDOR-Modell auf der Grundlage der Provotorov-theorie unter Berücksichtigung der Elektronendipolwechselwirkung vor. Von der eigenen Gruppe wurde über Distant-ENDOR-Messungen 1975 /11/ und 1976 /12/ berichtet.

Beim Distant-ENDOR-Experiment werden anhand der Änderung der EPR-Signalamplitude Spinresonanzen von Kernen gemessen, deren

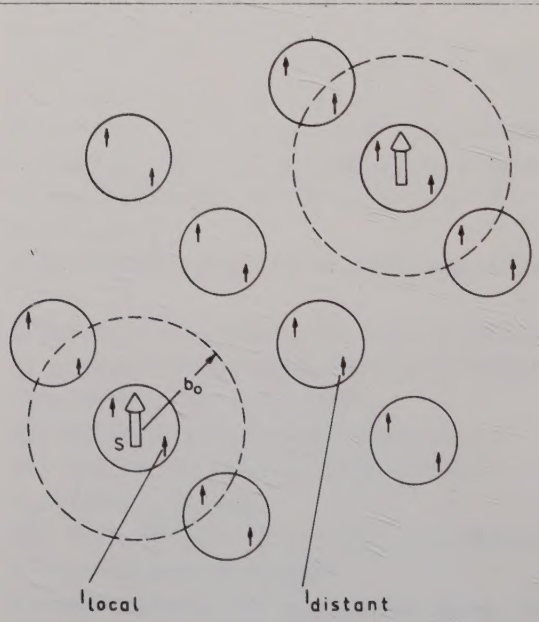


Abb. 1: Definition der Kernspins I_{local} und $I_{distant}$

Hyperfeinwechselwirkung mit dem paramagnetischen Zentrum kleiner ist als die Wechselwirkung mit den Nachbarkernen. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 1 das Schema eines diamagnetischen Molekülkristalls mit eingebauten paramagnetischen Zentren S gezeigt. Der lokale Wechselwirkungsradius b_o, definiert durch die Beziehung

$$1/2(\hbar^2/h)\gamma_e\gamma_n\, b_o^{-3} = \langle\Delta\omega^2\rangle_n^{1/2} \qquad (I.1)$$

gibt den Abstand an vom paramagnetischen Zentrum, an dem die mittlere Kern-Elektronwechselwirkung $1/2(\hbar^2/h)\gamma_e\gamma_n\, b_o^{-3}$ gerade gleichgroß ist dem zweiten Moment /13,14/ der dipolaren Kern-Kernwechselwirkungen $\langle\Delta\omega^2\rangle_n^{1/2}$.

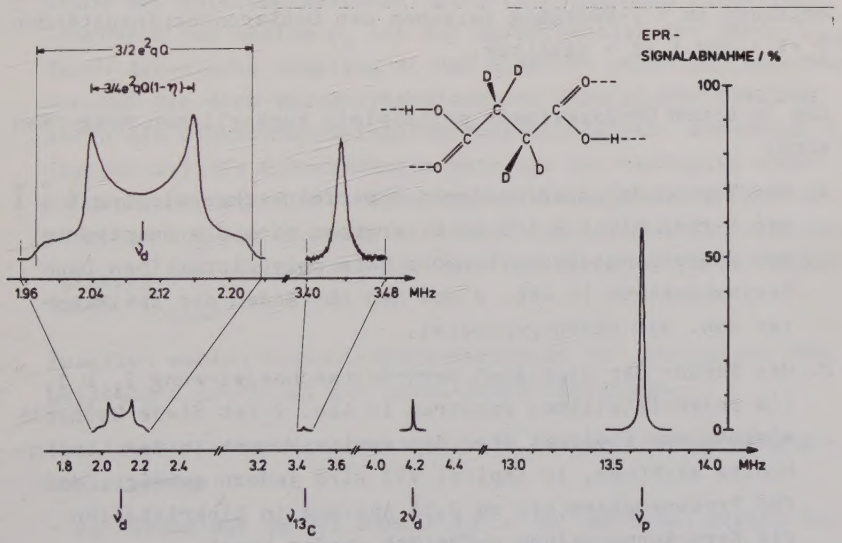


Abb. 2: Vollständiges Distant-ENDOR-Spektrum des Moleküls $C_2D_4(COOH)_2$ detektiert an den paramagnetischen Zentren COOH CD_2 CD COOH in einer polykristallinen Probe

Kerne I_{local} innerhalb des Radius b_o sind auf Grund ihrer großen Hyperfeinkopplung der EPR oder dem Local-ENDOR zugänglich.

Die Kerne $I_{distant}$ außerhalb des Radius b_o können mit der Breitlinien-NMR und im Temperaturbereich des flüssigen Heliums mit dem Distant-ENDOR-Verfahren untersucht werden.

Das vollständige Distant-ENDOR-Spektrum einer polykristallinen $C_2D_4(COOH)_2$-Probe ist in Abb. 2 gezeigt. Man beobachtet isotrope NMR-Übergänge der Protonen und ^{13}C-Kerne an den Resonanzstellen ν_p und ν_c sowie das Quadrupolspektrum des Deuteriums symmetrisch zur freien Deuteronenfrequenz ν_d. Bei $2\nu_d$ ist außerdem der in zweiter störungstheoretischer Ordnung erlaubte $\Delta m = 2$-Übergang zwischen den Deuteronenspinzuständen $|+1>$ und $|-1>$ sichtbar.

Die in einem CW-Experiment prinzipiell zugänglichen Meßgrößen sind:

1. Der Tensor der quadrupolaren Hyperfeinwechselwirkung $\hat{I}\,\hat{Q}\,\hat{I}$ bei Kernen mit $I > 1/2$ (z.B. ergeben sich die Hauptwerte des Deuteriumquadrupoltensors beim polykristallinen Deuteriumspektrum in Abb. 2 aus den Abständen der Abrißkanten bzw. der Häufungspunkte),
2. der Tensor der dipolaren Kern-Kernwechselwirkung $\hat{I}_i\,\hat{D}\,\hat{I}_j$ (im polykristallinen Spektrum in Abb. 2 ist diese Wechselwirkung nur indirekt über das zweite Moment in der Linienbreite sichtbar, in Kapitel VII wird jedoch gezeigt, daß für Protonenpaare bis zu 2,5 Å Abstand in Einkristallen die Kern-Kernkopplung aufgelöst werden kann).

Die Identifizierung des Spektrums in Abb.2 als Distant-ENDOR-Spektrum und die Abgrenzung zum Local-ENDOR erfolgt mit Hilfe zweier Unterscheidungskriterien:

1. Resonanzlinienlage und Linienanzahl,
2. Relaxations- bzw. Sättigungseigenschaften der Kerne $I_{distant}$ und I_{local}.

Beim ersten Kriterium macht man sich die zusätzliche Aufspaltung der Resonanzlinien auf Grund der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung zunutze. Im Falle eines Elektronenspins S = 1/2 und eines Kernspins I = 1/2 ist die Unterscheidung der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung von einer eventuellen dipolaren Kern-Kernwechselwirkung allerdings nur möglich für Hyperfeinkopplungen größer als jede erwartbare Kern-Kernkopplung. Im Fall S = 1/2 und I ≠ 1/2 ist das Kriterium dagegen eindeutig sowohl bezüglich einer Unterscheidung der magnetischen Hyperfeinkopplung von der Quadrupol- als auch von der Kern-Kernkopplung.

Das zweite Kriterium bezieht sich auf die unterschiedlichen Relaxationsraten innerhalb und außerhalb des Radius b_o auf Grund der unterschiedlichen Spindiffusionsraten /15,16,17/. Innerhalb des Radius b_o ist die Spindiffusion der Kerne I_{local} durch die starke Kopplung an das Elektron praktisch unterbunden, und die Kern-Spingitterrelaxation wird allein bestimmt durch die Elektronen-Spingitterrelaxationsrate. Außerhalb b_o dagegen ist die Spindiffusion zwischen den Kernspins wahrscheinlicher als die direkte Spin-Gitterrelaxation über das Elektron und die Spin-Gitterrelaxationsrate des Spinreservoirs $I_{distant}$ ist kleiner als die Rate der nicht diffundierenden Spins I_{local}.

Folglich werden Distant-ENDOR-Übergänge bei geringeren NMR-Leistungen gesättigt als Local-ENDOR-Übergänge.

Zwei zusätzliche Aspekte sollten in diesem Zusammenhang genannt werden:

- Auf Grund der um den Faktor 10^2 - 10^3 größeren Anzahl der Kerne $I_{distant}$ gegenüber der Anzahl der Kerne I_{local} liefert der Distant-ENDOR-Effekt unter optimalen Bedingungen größere Änderungen des EPR-Signals als der Local-ENDOR-Effekt.
- In dem für Distant-ENDOR optimalen Temperaturbereich von etwa 4,2K wirkt die spektrale Diffusion /18,19/ im EPR-Spektrum als Verbreiterung der homogenen EPR-Linienbreite und kann im Extremfall dazu führen, daß Local-ENDOR-Spektren

nur sehr schwach oder gar nicht beobachtbar sind (s. dazu ENDOR-Bedingung Gl. III.1.).

Gegenüber konventioneller Breitlinien-NMR erzielt man beim Distant-ENDOR einen Empfindlichkeitsgewinn sowohl durch die EPR-induzierte Kernspinpolarisation als auch durch den höherenergetischen Quantennachweis auf der EPR-Seite. Die Detektion auch seltenerer Isotope in natürlicher Häufigkeit, wie z.B. ^{13}C mit 1,1% ist damit unproblematisch (s. Abb. 2).

In der vorliegenden Arbeit werden die Möglichkeiten des Distant-ENDOR-Verfahrens als Methode zur Strukturaufklärung von organischen Molekülen im elektronischen Singulettzustand in fester Matrix unter zwei physikalisch interessierenden Gesichtspunkten untersucht:

1. Am ausgesuchten Beispiel teildeuterierter Bernsteinsäure $C_2D_4(COOH)_2$ und $C_2H_4(COOD)_2$ erfolgt eine möglichst vollständige Bestimmung der folgenden dem Verfahren zugänglichen elektronischen und geometrischen Strukturgrößen:

   - Quadrupolkopplungstensoren der Hyperfeinwechselwirkung der Deuteriumkerne mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort, verursacht durch die Nachbarkerne und die beteiligten Valencorbitale,
   - Bindungswinkel und Bindungslängen in den CH_2-Fragmenten sowie die Position des Protons in der intermolekularen Wasserstoffbrücke O-H---O aus den dipolaren Kern-Kern-wechselwirkungskonstanten benachbarter Protonen und den Hauptachsenrichtungen der Deuterium-Quadrupoltensoren.

   Die Güte der geometrischen Größen wird durch Vergleich mit kristallographischen Daten geprüft.

2. Im Hinblick auf die wichtige Frage nach geeigneten Distant-ENDOR-Kernen wird am gleichen Beispiel die Art der Kopplung

der beteiligten Kernspinsysteme ^{1}H, ^{2}H und ^{13}C mit dem Elektronenspinsystem mit Hilfe von DNP- und Distant-ENDOR-Experimenten untersucht.

In Kap. III. wird gezeigt, daß eine direkte Anwendung des von Wenckebach /9,10/ für Protonen entwickelten Distant-ENDOR-Modells im Fall teildeuterierter Bernsteinsäure $C_2D_4\ (COOH)_2$ insofern im Widerspruch zu den Experimenten steht, als unabhängig vom gyromagnetischen Verhältnis und von der Kernspinkonzentration für jede Kernspinsorte der gleiche maximale Distant-ENDOR-Effekt berechnet wird. Gemessen werden dagegen unterschiedliche Effekte für die beteiligten Kernspinsorten der ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Kerne (s. Abb. 17).

In Anlehnung an die Theorie der dynamischen Kernspinpolarisation bei tiefen Temperaturen von Borghini /20/ ist in Kap. IV ein Distant-ENDOR-Modell beschrieben, welches die Kerneigenschaften und die Kernspinkonzentration berücksichtigt. Dies geschieht durch die Definition separater Kernspinenergiereservoirs mit den zugehörigen Wärmekapazitäten für die ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Kerne. Der Kopplungspfad zum Elektronenspinreservoir wird durch verbotene Kern-Elektronkreuzrelaxationen /21/ geschaffen.

Mit Hilfe von DNP-Experimenten wird dieses Modell u.a. durch die Überprüfung der Hypothese einer gleichen Spintemperatur /22,23/ aller beteiligten Kernspinsysteme gestützt.

Die Berechnung der Distant-ENDOR-Signalamplituden der ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Signale in Abhängigkeit von der NMR-Leistung liefert gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Das Ergebnis gestattet quantitative Aussagen zu den relativen Distant-ENDOR-Intensitäten mehrerer beteiligter Kernspinsorten in einem vorgegebenen Distant-ENDOR-System.

II. Experimenteller Aufbau und Probenpräparation

II.1. Experimenteller Aufbau

Beim experimentellen Aufbau waren in der Hauptsache drei Problembereiche zu bearbeiten:

1. Der Aufbau eines Distant-ENDOR-Spektrometers mit einer breitbandigen NMR-Strahlungseinheit.

2. Die Erweiterung des Spektrometers auf den direkten NMR-Nachweis zur synchronen DNP- und Distant-ENDOR-Detektion.

3. Die Entwicklung eines geeigneten Tieftemperatursystems im Temperaturbereich des flüssigen Heliums (1,5 - 4,2 K).

II.1.1. Aufbau des Distant-ENDOR-Spektrometers

Der Aufbau des breitbandig, von 1 - 30 MHz, ausgelegten ENDOR-Spektrometers ist im Blockschaltbild in Abb. 8 dargestellt.

Der konventionell aufgebaute X-Band-EPR-Kanal besteht aus einem in der H_{013}-mode arbeitenden Zylinderresonator und einer Mikrowellenbrücke mit Referenzarm zur EPR-Detektion bei geringen Klystronleistungen. Zur Vermeidung von ENDOR-Seitenbandeffekten erfolgt die Feldmodulation niederfrequent mit 1 KHz. Bei den benutzten Mikrowellen-Backward-Dioden bedeutet das noch keinen erheblichen Verlust an Signal zu Rausch Verhältnis durch das 1/f-Rauschen.

Zur Klystronversorgung und Klystronfrequenzanbindung an die Resonatormode mit Hilfe eines 90-KHz-Regelsignals wurde diese Brückenanordnung über eine Frequenzweiche an ein AEG X 20-Spektrometer angekoppelt.

Neben diesem im Blockschaltbild dargestellten EPR-Aufbau wurde vor allem für Einkristallmessungen ein VARIAN E 9-Spektrometer verwendet, welches sich wegen seiner Variabilität in der Modulationsfrequenz und guter Einstreufestigkeit der kompakt aufgebauten Mikrowellenbrücke als besonders vorteilhaft erwies.

Der NMR-Kanal wurde breitbandig für 1 - 30 MHz ausgelegt und bietet so die Möglichkeit für Mehrfachresonanzexperimente.

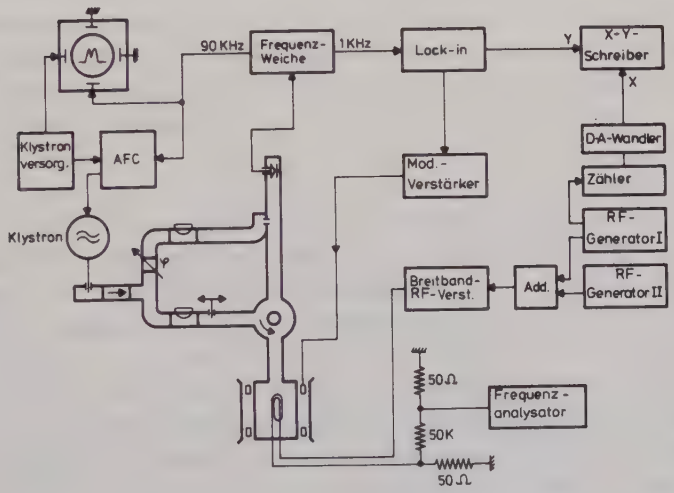


Abb. 3: Breitbandige Distant-ENDOR-Anordnung

Die zweiwindige NMR-Spule ist nach Abb. 4 auf ein Suprasilrohr mit Leitsilber aufgebracht und galvanisch verstärkt. Sie wird wahlweise mit einer oder zwei addierten Frequenzen aus den RF-Generatoren I und II (Typ: HP 8660C/8660lA und HP 8601A der Fa. Hewlett u. Packard) über einen Breitbandverstärker (Typ: IFI 5000 der Fa. IFI) betrieben und mit einem 50Ω-Widerstand abgeschlossen.

Auf Grund der niedrig gewählten Spuleninduktivität von $L \approx 0{,}1\mu H$ ist die Reflexion bei 30 MHz kleiner als 10%.

Die in der Spule erzeugten maximalen RF-Feldamplituden von etwa 1 G im rotierenden Koordinatensystem sind ausreichend, um sowohl die ^{13}C-Resonanzen als auch die $\Delta m = 2$-Übergänge der Deuteriumresonanzen zu sättigen. Die Messung des Spulenstroms auch für zwei addierte Frequenzen unabhängig voneinander erfolgt durch Spannungsmessung an einem 50 K : 50Ω-Spannungsteiler parallel zum 50Ω-Abschlußwiderstand mit Hilfe eines Frequenzanalysators.

Das ENDOR-Signal wird einfach kodiert als Änderung eines EPR-Signalmaximums auf einem X-Y-Schreiber registriert, dessen NMR-frequenzanaloge X-Ablenkspannung einem dem RF-Frequenzzähler nachgeschalteten 4-stelligen D-A-Wandler entnommen wird.

Um dieses einfache Kodierverfahren verwenden zu können, war eine hohe Temperaturstabilität des Mikrowellenresonatorraumes erforderlich. Der wassergekühlte Resonatorkörper wurde deshalb auf 0,1 Grad temperaturstabilisiert. Außerdem wurde der als Wärmeschild dienende, durch den Resonatorraum geleitete Stickstoffstrom von etwa 100 K, auf 1 Grad stabil gehalten. Nach Erfüllung dieser Voraussetzungen waren die Langzeitschwankungen des als ENDOR-Nullniveau verwendeten EPR-Signals kleiner als 5‰ pro Stunde.

Eine zweite niederfrequente Kodierung wäre vor allem für Proben mit geringer Radikalkonzentration und dadurch bedingtem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis zur Unterdrückung der ENDOR-Nullinienschwankungen wünschenswert. Wegen der Erholzeiten derartiger Proben von etwa 10s müßte die Kodierfrequenz allerdings < 0,1 Hz sein. Daher wäre an Stelle einer Lock-in-Detektion die Integration über eine Modulationsperiode mit anschließender Registrierung des integralanalogen Signals sinnvoll.

In Abb. 4 ist die Probenlage im Resonator und in der NMR-Spule bzw. relativ zu den im Resonator und in der Spule erzeugten Wechselfeldern H_{MW} und H_{RF} sowie zum äußeren Feld H_o gezeigt.

Der temperierbare, in den Wellentypen H_{011}, H_{012} und H_{013} arbeitsfähige Mikrowellenresonator, wurde von R. Biehl als Vielzweckresonator mit ringförmigem Aufbau konstruiert (s. dazu Abb. 7) und dankenswerterweise für die Experimente zur Verfügung gestellt.

Zur Anpassung der Resonatorfrequenz des gewählten H_{013}-Typs an die Strahlungsquelle des VARIAN-EPR-Spektrometers E-9 war eine zusätzliche Frequenzabstimmung durch Einbau einer variablen Endplatte erforderlich. Dies erwies sich außerdem für die Güteoptimierung bei voller Beladung des Resonators als nützlich. Die beschriebene Art der Frequenzabstimmung ohne Güteverlust ist beim gewählten H_{01n}-Schwingungstyp möglich, weil Wandströme zwischen den Endplatten und der Zylinderwand nicht induziert werden und daher ein isolierter Aufbau der Resonatorelemente möglich ist. Die kritisch gekoppelte Güte des beladenen Resonators liegt zwischen 2000 und 3000.

Der aus den möglichen Wellentypen gewählte H_{013}-Typ ist optimal hinsichtlich der zur Erreichung geringer Induktivität möglichst klein zu wählenden NMR-Spulenfläche. Die Spulenlänge ist vorgegeben durch die Abstände der Nulldruchgänge in den Amplituden der Mikrowellenfeldverteilung, um eine Auskopplung an den zu den Mikrowellen-E-Feldern parallelen Spulenteilen zu verhindern. Zur Vermeidung zusätzlicher Störungen durch Zuleitungen ist die NMR-Spule im oberen Drittel des Resonators eingebracht.

Entsprechend befindet sich der zu untersuchende Kristall im Bereich maximaler Feldstärke des Mikrowellenfeldes H_{MW} und des Radiofrequenzfeldes H_{RF}. Die zueinander orthogonalen

Felder H_{MW} und H_{RF} sind damit weitgehend voneinander entkoppelt. Sie stehen außerdem senkrecht zum statischen Feld H_o.

Mit Hilfe einer in Zusammenarbeit mit L. Mayas entwickelten Probenhalterkonstruktion ist der Kristall um zwei zueinander und zum H_o-Feld senkrechte laborfeste Achsen I u. II (s. Abb. 4) drehbar. Das ermöglicht die vollständige Ausmessung tensorieller Kopplungen durch Drehung um drei zueinander und zum H_o senkrechte kristallfeste Achsen x, y und z nach dem in Abb. 5 gezeigten Schema, ohne einen Probenwechsel vorzunehmen.

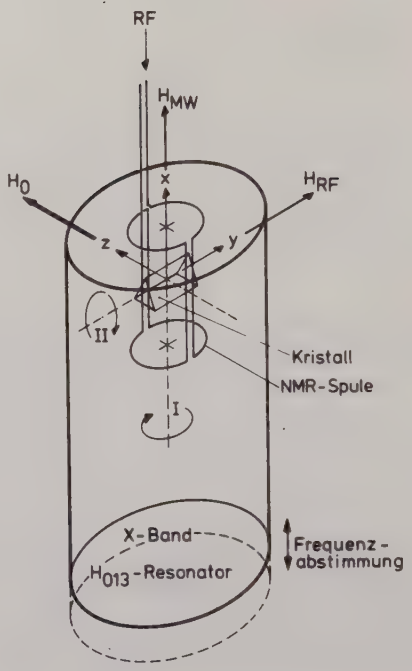


Abb. 4: Probenanordnung relativ zu den Mikrowellen- und Radiofrequenzstrahlungsfeldern H_{MW} und H_{RF} und zum statischen Feld H_o

Die Drehachse I ist ein mit dem Goniometer I (s. dazu Abb. 7) verbundenes dünnwandiges Edelstahlrohr von 10mm Ø mit einem Quarzendstück, in welches zur Kristallaufnahme ein Teflonzylinder von 8mm Durchmesser und 10mm Länge mit seiner Zylinderachse senkrecht zur Achse I eingesetzt ist. Die Zylinderachse ist die Drehachse II. Sie ist über einen Faden mit dem Goniometer II verbunden und wird von diesem betrieben. Die relative Einstellgenauigkeit ist besser als $0{,}5^{\circ}$.

Aus den Spektren der untersuchten Bernsteinsäure mit maximalen Distant-ENDOR-Effekten von 70% wurden als Grenzempfindlichkeit des Spektrometers für Protonen bei $4{,}2^{\circ}K$ $2 \cdot 10^{15}$ Protonenspins pro KHz Linienbreite ermittelt. Dieser Wert liegt erwartungsgemäß um zwei bis drei Größenordnungen unter der Nachweisgrenze der konventionellen Breitlinien-NMR.

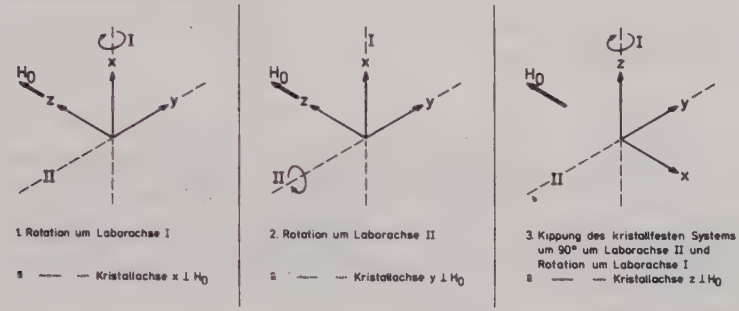


Abb. 5: Schema zur Kristallorientierung

Entsprechend der angegebenen ENDOR-Empfindlichkeit ist die EPR-Empfindlichkeit bei etwa 1% eingebauter paramagnetischer Moleküle und 30 Oe EPR-Linienbreite etwa $7 \cdot 10^{11}$ Elektronenspins/Oe.

II.1.2. Direkter NMR-Nachweis von ^1H und ^2H-Resonanzen

Zum Studium der Mechanismen der dynamischen Kernspinpolarisation als mögliche ursächliche Prozesse beim Distant-ENDOR wurde als Erweiterung der beschriebenen ENDOR-Apparatur die im Blockschaltbild in Abb. 6 gezeigte Anordnung zur synchronen DNP- und Distant-ENDOR-Detektion aufgebaut. Der EPR-Kanal ist darin weitgehend identisch bis auf einen dem Klystron nachgeschalteten TWT-Mikrowellenverstärker für 8 - 12GHz (Fa. Hughes) für DNP-Messungen bei 100K.

Kernstück des NMR-Nachweiskanals im CW-Betrieb ist ein Pound-Knight-Watkins-Oszillator (PKW) /24...28/, dessen Endkreis, bestehend aus NMR-Spule und einem verstimmbaren parallel geschalteten Kondensator, bei NMR-Absorption bedämpft wird. Dieses Gerät wurde dankenswerterweise von D.Ploumbidis (WE 1B, FU Berlin) zur Verfügung gestellt.

Das NMR-Signal wird synchron zur EPR mit derselben Feldmodulationsfrequenz kodiert, im Lock-in II phasenempfindlich gleichgerichtet und auf dem nachgeschalteten X-Y-Schreiber aufgezeichnet.

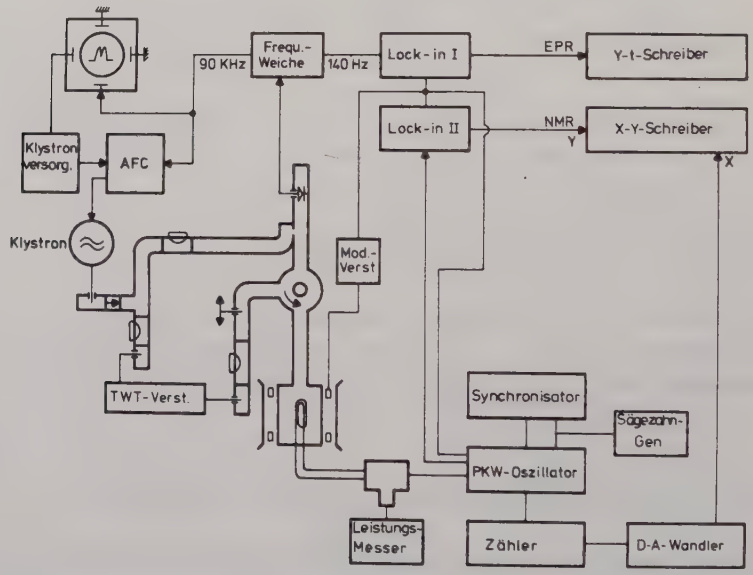


Abb. 6:Schmalbandige Anordnung zur Detektion von NMR und Distant-ENDOR

Im Gegensatz zur ENDOR-Spule mit geringer Induktivität ist für die direkte Detektion bei vorgegebener konstanter Geometrie eine möglichst große Induktivität der NMR-Spule wün-

schenswert, weil die Empfindlichkeit, ausgedrückt durch die Änderung ΔR des Resonanzwiderstands R_o auf Grund der Beziehung /29/

$$\Delta R/R_o = (L_o\omega/R_o)4\pi\chi'' \qquad \text{(III.1)}$$

proportional ist zur Spuleninduktivität L_o.

Die benutzte NMR-Spule hat 20 Windungen und ist in gleicher Form wie die zweiwindige ENDOR-Spule kapazitätsarm mit ausreichendem Windungsabstand auf ein Suprasilrohr aufgeklebt.

Dazu wurde zunächst auf einer geometrisch der Abwicklung des Suprasilrohrmantels entsprechenden Selbstklebefolie die Spulenform aufgebracht. Mit Hilfe eines Zweikomponentenklebers wurde die Spule dann auf das Rohr übertragen und die Folie nach Aushärten des Klebers entfernt. Die gemessene Spuleninduktivität beträgt L = 7µH.

Die Oszillatorfrequenz wird mit einem Synchronisator (HP 870A der Fa. Hewlett und Packard) quarzstabilisiert. Außerdem kann man mit Hilfe einer Sägezahnspannung, die auf eine Kapazitätsdiode im Endkreis gegeben wird, die Oszillatorfrequenz über einen engen Bereich von etwa 100KHz sweepen. Das reicht aus, um Protonenlinien bzw. Δm = 2-Linien der Deuteriumresonanzen kontinuierlich abzutasten.

Die Umschaltung der Oszillatorfrequenz von Protonresonanzen bei 13,6MHz auf die Δm = 2-Übergangsfrequenzen der Deuteriumkerne bei 4,1MHz erfolgt durch einen Zusatzkondensator im Oszillatorkreis.

Analog zum ENDOR-Spektrometer läßt sich die Grenzempfindlichkeit dieser Anordnung angeben. Sie beträgt für die nicht EPR-verstärkte Protonenresonanz $5\cdot10^{18}$ Protonen pro KHz Linienbreite. Bei den verwendeten Probenmengen von etwa 200mg war konventionelle Protonen-NMR bei 4,2°K mit einem Signal zu Rausch-Verhältnis von 80 zu detektieren. Dagegen war die

Detektion des nicht EPR-verstärkten $\Delta m = 2$-Übergangs der Deuteriumkerne nur möglich unter Zuhilfenahme eines Mittelwertrechners (CAT).

Unter Ausnutzung der EPR-induzierten dynamischen Kernspinpolarisation erhöht sich die Grenzempfindlichkeit um den in Kapitel III. definierten Enhancementfaktor E_n. Bei der konkret untersuchten Probe $C_2D_4(COOH)_2$ ergab sich die DNP-erhöhte Grenzempfindlichkeit von $2{,}5 \cdot 10^{17}$ Protonen pro KHz Linienbreite, welche um 2 Größenordnungen unter der Grenzempfindlichkeit des entsprechenden Distant-ENDOR-Übergangs liegt.

II.1.3. Aufbau des Tieftemperatursystems für 1,5 bis 4,2K

Das Tieftemperatursystem wurde in Zusammenarbeit mit L. Mayas entwickelt. Es ist mit seinen wesentlichen Teilen zusammen mit der Probenanordnung im Resonator in Abb.7 gezeigt.

Als Zentraleinheit dient ein von der Fa. Stöhr (Karlsruhe) nach eigenen Konstruktionswünschen gebauter Helium-Badkryostat aus Edelstahl. An diesen angeflanscht wurde eine doppelwandige Quarzfingerkonstruktion, die in den auf 30° temperierten X-Band-Resonator eintaucht.

Die Quarzfinger sind angesetzt an einen käuflichen Pyrex-Vaconmetall-Übergang (Fa. K. Schaefer), dessen Metallansatz an den Kryostatenflansch gelötet wurde. Diese Konstruktion hat sich sowohl bezüglich der Vakuumdichtigkeit als auch bezüglich ihrer Kältefestigkeit bewährt.

Das flüssige Helium im inneren Quarzfinger ist bis zum Resonatorschlotrand durch einen thermisch an das N_2-Bad

gekoppelten Kupferschild gegen die Wärmestrahlung der Umgebung abgeschirmt. Innerhalb des Resonators wird der Wärmeschild gebildet von einem weiteren doppelwandigen Quarzrohr, das von unten über die Quarzfinger gestülpt ist und durch welches N_2-Gas von etwa 100K geleitet wird.

Die für das Experiment erforderliche Temperaturstabilität ($\Delta T < 1K$) des N_2-Stromes über lange Zeiten wurde durch definierte Ableitung des Gases über einen Styroporblock zur Vermeidung des Vereisens am Quarzrohrende gewährleistet. Eine Regelung des N_2-Stromes erwies sich durch diese Maßnahme als nicht erforderlich.

Die mit dieser Anordnung erreichten Abdampfraten betragen etwa 0,2 Liter flüssiges

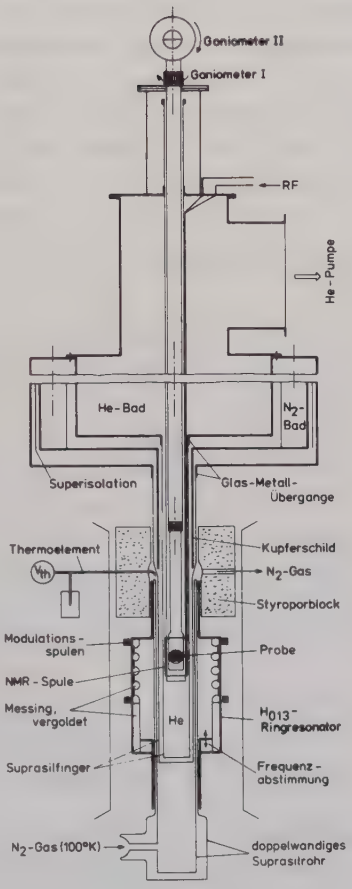


Abb. 7: Tieftemperatursystem mit Probenanordnung, Mikrowellenresonator und NMR-Spule

Helium pro Stunde und erlauben demnach bei einer Füllmenge von 3 Litern Meßzeiten von 15 Stunden pro Füllung. Besonders im Hinblick auf die langwierigen Einkristallmessungen ist diese lange Meßzeit von Vorteil.

Durch Abpumpen mit einer Pumpleistung von 660 Litern Gas pro Minute bei 760 Torr ist mit dieser Anordnung der Temperaturbereich von 1,5 bis 4,2K zugänglich.

II.2. Probenauswahl und Präparation

Die Auswahl eines geeigneten Distant-ENDOR-Systems erfolgte unter physikalischen und methodischen Gesichtspunkten.

- Das Hauptinteresse ist gerichtet auf physikalische Aussagen zur elektronischen und geometrischen Struktur der Moleküle im Singulett-Grundzustand. In diesem Zusammenhang ist die Möglichkeit partieller Markierung einzelner oder äquivalenter Positionen ein wichtiges Auswahlkriterium, weil sie gestattet, Molekülpositionen oder Fragmente selektiv zu untersuchen.

- Als methodisches Kriterium hat man die Möglichkeit des erforderlichen Einbaus paramagnetischer Zentren ohne Störung der Gitterstruktur zu berücksichtigen.

- Darüberhinaus ist von methodischem und physikalischem Interesse, daß möglichst viele Positionen im Molekül dem Distant-ENDOR-Verfahren zugänglich sind und ausreichend starke Effekte zeigen, die zu verallgemeinerungsfähigen

Aussagen hinsichtlich der Auswahl weiterer Kandidaten herangezogen werden können.

- Schließlich ist zur Ausnutzung der gesamten Information der tensoriellen Meßgrößen im Molekül die Bedingung zu erfüllen, daß genügend große Einkristalle ($\simeq 0{,}1 cm^3$) hergestellt werden können.

Unter den in die engere Wahl gezogenen Dicarbonsäuren entsprach das Molekül Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2$ den genannten Kriterien am besten.

Mit Hilfe von Röntgenstrahlung läßt sich das über Monate stabile Radikal COOH CH_2 $\dot{C}H$ COOH erzeugen, welches nach EPR- und ENDOR-Untersuchungen von C. Heller /30/, T. Cole /31/ und L.R. Dalton /32/ die Orientierung des diamagnetischen Moleküls hat und daher mit großer Sicherheit das Kristallgitter nicht stört.

Die untersuchten kristallinen und polykristallinen Proben wurden für mehrere Stunden einer 50KV Röntgenbestrahlung in 5cm Abstand unterzogen, um ausreichende Radikalkonzentrationen zwischen 0,1 und 1% zu erzielen.

Durch D-Austausch an den Carboxylpositionen mit schwerem Wasser D_2O bei der Ausgangssubstanz protonierter Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2$ bzw. durch ^1H-Austausch mit leichtem Wasser H_2O bei der Ausgangssubstanz perdeuterierter Bernsteinsäure $C_2D_4(COOD)_2$ lassen sich die in Abb. 8 a und b gezeigten partiell deuterierten Bernsteinsäuremoleküle herstellen.

Darin sind die jeweils äquivalenten Carboxyl- und aziden Positionen alternativ deuteriert und protoniert bzw. protoniert und deuteriert.

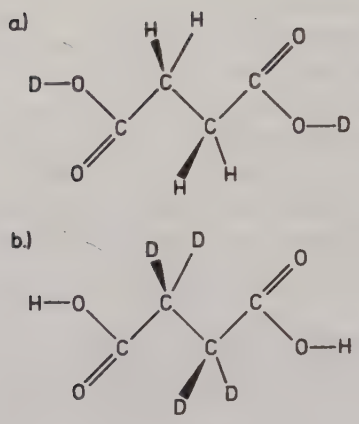


Abb. 8: Molekülstruktur partiell deuterierter Bernsteinsäure $C_2H_4(COOD)_2$ (a) und $C_2D_4(COOH)_2$ (b)

Außer dieser Möglichkeit der partiellen Markierung ergeben sich aus der Kristallstruktur Symmetrievorteile des Moleküls, die zu erheblichen Vereinfachungen in den Spektren führen.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse von Broadley /33/ wächst Bernsteinsäure in einem monoklinen Kristallgitter mit 2 Molekülen in der Einheitszelle und wird kristallographisch durch die Raumgruppe $P2_1/a(C_{2h}^5)$ /34,35/ charakterisiert (s. Abb. 14).

In der Mitte der C_1-C_1'-Bindung besitzt das Molekül ein Inversionszentrum i. Die Moleküle I und II können durch eine zweizählige, zur b-Richtung parallele Rotationsachse, bzw. durch Spiegelung an der dazu senkrechten Ebene 040 ineinander über-

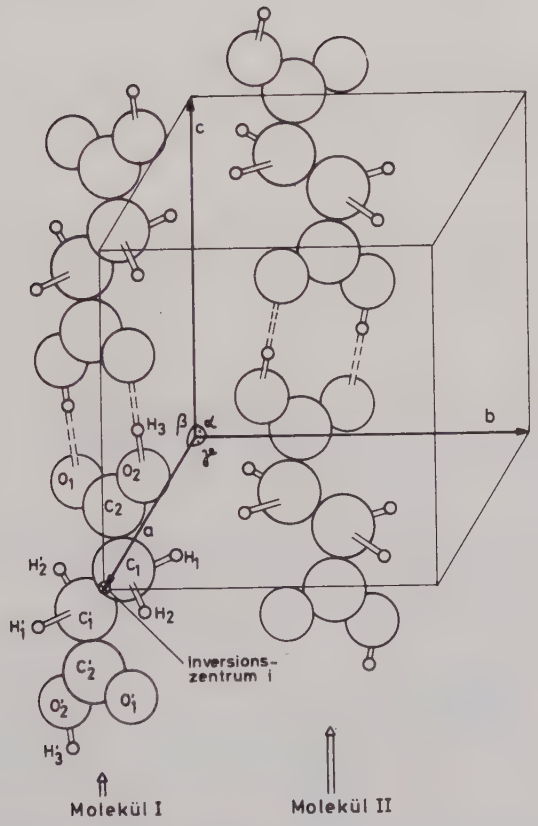


Abb. 9: Einheitszelle des monoklinen Kristallgitters der Bernsteinsäure mit a = 5,125Å, b = 8,880Å, c = 7,619Å, $\gamma = \alpha = 90^{\circ}$ und $\beta = 133.6^{\circ}$

führt werden. Diese C_{2h}-Symmetrie macht die jeweiligen 4 Positionen H_n und H_n' (mit n = 1, 2, 3) in der Einheitszelle bezüglich Distant-ENDOR äquivalent, wenn das äußere Feld H_o parallel zur b-Achse liegt, weil die gemessenen tensoriellen Kopplungen in 180^o periodisch und daher die beiden Moleküle in der Einheitszelle ununterscheidbar werden.

Neben der Viertelung der Linienzahl ist damit die Möglichkeit gegeben, die kristallographische b-Achse anhand der Linienkoinzidenz zu ermitteln und daran die optische Kristalljustierung zu korrigieren.

Die $C_2H_4(COOD)_2$-Einkristalle wurden entsprechend der Austauscheigenschaft der Carboxylgruppe aus einer schwach gesättigten Lösung in schwerem Wasser D_2O und die $C_2D_4(COOH)_2$-Einkristalle aus leichtem Wasser gezogen.

Die zur Messung verwendeten Kristalle hatten ausreichende Volumina von 0,05 bis $0,1 cm^3$.

III. Phänomenologische Beschreibung der möglichen Ursachen des Distant-ENDOR-Effekts und bekannte theoretische Modelle

Im folgenden Kapitel wird zunächst der prinzipielle Unterschied von ENDOR-Effekten an den Kernen I_{local} und $I_{distant}$ beschrieben. Dazu werden die unterschiedlichen ENDOR-Bedingungen herangezogen.

Anschließend werden die Mechanismen der dynamischen Kernspinpolarisation als mögliche Ursachen für den Distant-ENDOR-Effekt diskutiert und anhand der definierten ENDOR-Bedingung in ihrer Wirkung qualitativ untersucht.

Abschließend wird eine Übersicht der bisher bekannten theoretischen Distant-ENDOR-Modelle gegeben. Es wird gezeigt, daß das Modell von Wenckebach /9,10/ bei direkter Anwendung auf den Fall teildeuterierter Bernsteinsäure im Widerspruch steht zu den experimentellen Ergebnissen. Der Grund dafür liegt in der Zusammenfassung des Kernspinreservoirs mit dem Reservoir der Elektronendipol- und Hyperfeinwechselwirkungen zu einem gemeinsamen Energiereservoir. Daraus ergeben sich im Gegensatz zu den Experimenten für die drei beteiligten Kernspinsorten der ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Kerne unabhängig von ihrer Konzentration und ihrem gyromagnetischen Verhältnis die gleichen maximalen Distant-ENDOR-Effekte.

III.1. Unterscheidung von Local- und Distant-ENDOR-Effekten

Allgemein wird als ENDOR-Effekt die resonanzhafte Änderung des EPR-Signals auf Grund gleichzeitig induzierter NMR-Übergänge verstanden.

Zur Beschreibung des Local-ENDOR-Effekts kann das "packet-shifting"-Modell von Feher /36...39/ benutzt werden. In Abb. 10 ist aus dem Gesamtenergieniveauschema das 4-Niveauschema zu einer Kopplung a_i herausgezeichnet.

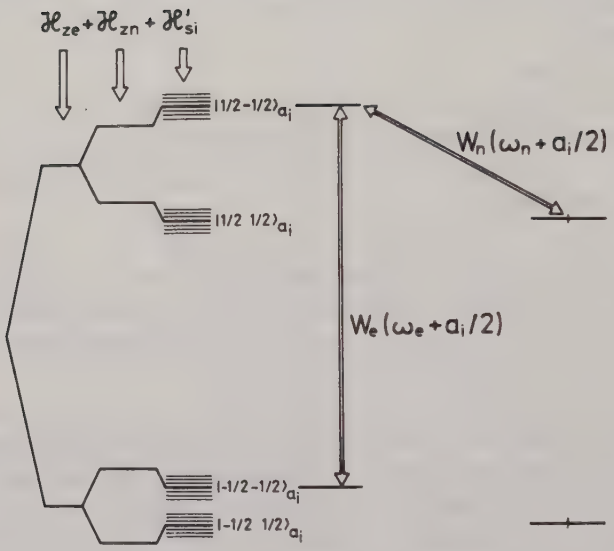


Abb. 10: Vierniveauschema zur Erklärung des Local-ENDOR

Durch die sättigend induzierte EPR-Übergangsrate W_e mit der Frequenz $\omega_e + a_i/2$ werden die homogenen Spinpakete $|1/2\ -1/2\rangle_{a_i}$ und $|-1/2\ -1/2\rangle_{a_i}$ zur Kopplung a_i partiell gleichbesetzt, während die Boltzmannverteilung der übrigen nichtresonanten Spinpakete ungestört bleibt. Ein gleichzeitig mit der Frequenz $\omega_n + a_i/2$ sättigend eingestrahlter NMR-Übergang W_n schafft einen Besetzungszahlausgleich zwischen dem bezüglich W_e resonanten Spinpaket $|1/2\ -1/2\rangle_{a_i}$ und dem nichtresonanten Paket $|1/2\ +1/2\rangle_{a_i}$ und erhöht damit die Besetzungszahldifferenz zwischen den mit der EPR beobachteten Zuständen.

Das entspricht einer partiellen Entsättigung im EPR-Spektrum und kann nach Seidel /40,41/ als Effektivierung der Spingitterrelaxation durch eine Zusatzrelaxationsrate ΔT_{1e}^{-1} zur ungestörten Spingitterrelaxationsrate T_{1e}^{-1} beschrieben werden.

Von Hyde /42/ wurde die notwendig zu erfüllende ENDOR-Bedingung

$$T_E^{-1} \lesssim (T_{1e}T_{2e})^{-1/2} \lesssim \gamma_e H_{MW} \simeq \gamma_n H_{RF} \qquad \text{(III.1)}$$

definiert. Sie ist nach zwei Seiten begrenzt. Die rechte Ungleichung fordert die gleichzeitige Sättigbarkeit des EPR- und NMR-Übergangs. Die linke Ungleichung dagegen zeigt die prinzipielle Begrenzung des ENDOR-Effekts für kleine Kopplungen. Sie besagt, daß die kleinste nachweisbare Hyperfeinkopplung, d.h. der kleinste Abstand zweier getrennt sättigbarer Spinpakete nur dann durch die Breite $(T_{1e}\ T_{2e})^{-1}$ bestimmt ist, wenn lebensdauerverkürzende Prozesse wie chemischer Austausch, Kreuzrelaxationen und Spindiffusion mit der Rate T_E^{-1} vernachlässigbar sind. Für $T_E^{-1} >> (T_{1e}\ T_{2e})^{-1}$ ist dagegen die homogene Spinpaketbreite bestimmt durch T_E^{-1}.†

Für Kopplungen kleiner als die homogene Spinpaketbreite liefert das "packet shifting"-Modell keinen ENDOR-Effekt, weil die Umbesetzung zwischen Unterniveaus innerhalb der homogenen Linienbreite keine Änderung der Besetzung des Spinpakets erzeugt.

Dies trifft zu für die Kerne $I_{distant}$, die außerhalb des Wechselwirkungsradius b_o liegen und ein homogenes Spinpaket der Breite

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_n^{1/2} \simeq T_{2n}^{-1} \qquad \text{(III.2)}$$

bilden.

† Von Kwiram /43/ und Dalton /32/ wurde in diesem Zusammenhang gezeigt, daß das von Rist und Hyde /44,45/ angewendete Verfahren der magnetischen Selektion in polykristallinen Proben zur Erzeugung einkristallähnlicher ENDOR-Spektren durch die Kreuzrelaxationsrate der Elektronenspins begrenzt ist, weil mit steigender Kreuzrelaxation /18/ die Spinorientierung innerhalb der Spingitterrelaxationszeit diffundiert und der ENDOR-Effekt auf alle Orientierungen verteilt wird. Man erhält dann unabhängig von der EPR-Position ein polykristallines ENDOR-Spektrum.

Darin ist $\langle\Delta\omega^2\rangle_n^{1/2}$ das zweite Moment der Kern-Kernwechselwirkung und T_{2n}^{-1} die Spin-Spinrelaxationsrate bzw. Diffusionsrate der Kerne. Die Linienverbreiterung auf Grund der schwachen Hyperfeinkopplung wird dabei vernachlässigt.

Im Gegensatz zum Local-ENDOR wird der Distant-ENDOR-Effekt in allen bekannten Ansätzen /3,9,10,46,47/ mit einem Depolarisationsmodell vernünftig erklärt.

Phänomenologisch kann der Effekt folgendermaßen beschrieben werden: Zunächst wird durch Einstrahlung eines geeigneten EPR-Übergangs die Kernspinniveaubesetzung der Kerne $I_{distant}$ polarisiert. Im Spintemperaturformalismus entspricht das einer Abkühlung des Kernspinsystems. Danach wird durch sättigend eingestrahlte NMR-Übergänge die Niveaubesetzung depolarisiert (Gleichbesetzung) und die rückwirkende Änderung der Elektronenspinpolarisation in Form einer EPR-Signaländerung detektiert.

Analog zur Local-ENDOR-Bedingung von Hyde lassen sich folgende Distant-ENDOR-Bedingungen definieren:

1. $$1 \lesssim W_e^{(\pm)} T_{1e} \approx W_n \cdot T_{1n} \,, \qquad \text{(III.3.a)}$$

2. $$T_{1e}^{-1} \lesssim W_{pol} \approx W_{depol} \,. \qquad \text{(III.3.b)}$$

Die erste notwendige, nicht hinreichende Bedingung fordert die Sättigbarkeit der beteiligten EPR- und NMR-Übergänge. W_n und T_{1n} sind die induzierte NMR-Übergangsrate und die Kernspingitterrelaxationszeit. $W_e^{(\pm)}$ steht alternativ für die erlaubte bzw. verbotene EPR-Übergangsrate W_e bzw. $W^{\pm}$.

Die zweite, härtere Bedingung fordert, daß einerseits die EPR-induzierte Kernspinpolarisationsrate W_{pol} und andererseits die Depolarisationsrate auf Grund der induzierten NMR-Übergänge W_{depol} konkurrieren kann mit der Elektronen-Spingitterrelaxationsrate T_{1e}^{-1}.

Bei der Diskussion bekannter Polarisationsmechanismen als Ursachen für den Distant-ENDOR-Effekt liefert daher die Frage nach der Konkurrenzfähigkeit der Polarisationsrate mit der Elektronenspingitterrelaxationsrate das entscheidende Kriterium.

III.2. Mechanismen der dynamischen Kernspinpolarisation (DNP)

Die EPR-induzierte Änderung einer Kernspinniveaubesetzung wird allgemein bezeichnet als dynamische Kernspinpolarisation (abgekürzt: DNP für Dynamic Nuclear Polarization).

Vor allem bei der Erzeugung polarisierter Targets hat diese Technik eine breite Anwendung gefunden. In den letzten Jahren wurden auch organische Substanzen zu diesem Zweck untersucht /48...51/ und maximale Polarisationen von Protonen in Äthylenglycol $(CH_2OH)_2$ von 97% /51/ erreicht.

Für den in dieser Arbeit untersuchten organischen Isolator Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2$ kommen als Ursache für Kernpolarisationseffekte zwei Mechanismen in Frage:

1. Dynamische Kernspinpolarisation auf Grund des Festkörpereffekts /52...55/.

2. Dynamische Kernspinpolarisation auf Grund der Übertragung der EPR-induzierten Abkühlung des Elektronendipolreservoirs auf das Kernzeemanreservoir, vermittelt durch Kern-Elektronkreuzrelaxationen /20,21,56,57/.

III.2.1. Der Festkörpereffekt

Vereinfacht läßt sich der Festkörpereffekt /52/ darstellen an dem Vierniveauschema in Abb. 11 für einen Elektronenspin S = 1/2 und einen Distant-Kernspin I = 1/2. Das Schema repräsentiert die Energieeigenwerte des ungestörten Hamilton-

operators

$$\mathcal{H}^{o} = \omega_e \hat{S}_z + \omega_n \hat{I}_z \quad , \qquad \text{(III.4)}$$

bestehend aus dem Elektronen- und Kernzeemanterm und unter Vernachlässigung der dipolaren Kopplung. Die dipolare Hyperfeinkopplung enthält einen säkularen Anteil:

$$\mathcal{H}'_{SI} = a\hat{S}_z\hat{I}_z \quad , \qquad \text{(III.5)}$$

dessen Energiebeitrag klein ist gegen die Linienbreite des Distant-ENDOR-Spinpakets $\langle\Delta\omega^2\rangle_n^{1/2}$ und der deshalb vernachlässigt wird. Der dominierende nichtsäkulare Term

$$\mathcal{H}''_{SI} = a\hat{S}_z\hat{I}^{+} + a^{*}\hat{S}_z\hat{I}^{-} \qquad \text{(III.6)}$$

mischt zu den in nullter Ordnung reinen Zuständen den jeweils energetisch nächsten Zustand hinzu, so daß die Zustände in erster Ordnung folgende Form haben:

$$|a\rangle = |\,1/2\ -1/2\rangle - c\,|\,1/2\ \ 1/2\rangle \quad , \qquad \text{(III.7.a)}$$

$$|b\rangle = |\,1/2\ \ 1/2\rangle + c^{*}|\,1/2\ -1/2\rangle \quad , \qquad \text{(III.7.b)}$$

$$|c\rangle = |{-1/2}\ \ 1/2\rangle - c^{*}|{-1/2}\ -1/2\rangle \quad , \qquad \text{(III.7.c)}$$

$$|d\rangle = |{-1/2}\ -1/2\rangle + c\,|{-1/2}\ \ 1/2\rangle \quad . \qquad \text{(III.7.d)}$$

Darin sind die Mischungskoeffizienten c bzw. c^{*} betragsmäßig von der Größenordnung $|a'/\omega_n|$.

Die erlaubten EPR-Übergänge W_e bzw. NMR-Übergänge W_n sind induziert durch die Störoperatoren

$$\mathcal{H}_{MW} = 1/2\ \gamma_e H_{MW}(\hat{S}^+ e^{i\omega_{MW}t} + \hat{S}^- e^{-i\omega_{MW}t}) \qquad \text{(III.8)}$$

bzw.

$$\mathcal{H}_{RF} = 1/2\ \gamma_n H_{RF}(\hat{I}^+ e^{i\omega_{MW}t} + \hat{I}^- e^{-i\omega_{RF}t}) \qquad \text{(III.9)}$$

auf Grund des Mikrowellenstrahlungsfeldes der Amplitude H_{MW} und der Frequenz $\omega_{MW} = \omega_e$ bzw. des Radiofrequenzfeldes der Amplitude H_{RF} und der Frequenz $\omega_{RF} = \omega_n$.

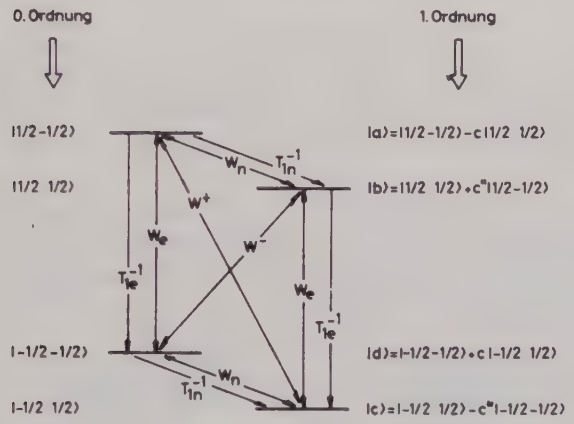


Abb. 11: Vierniveauschema für S = 1/2 und I = 1/2 und Spinzustände in O.und 1. Ordnung

Durch den Operator (III.6) bzw. auf Grund der Zustandsmischung (III.7) werden darüber hinaus verbotene Übergänge W^+ zwischen den Zuständen $|a\rangle$ und $|c\rangle$ und W^- zwischen den Zuständen $|b\rangle$ und $|d\rangle$ möglich, und zwar um den Faktor $\sigma = cc^*$ gegenüber dem erlaubten Übergang abgeschwächt. σ ist eine Funktion des Winkels zwischen der Kern-Elektronverbindungsachse und dem äußeren Feld und ist außerdem zur 6. Potenz des reziproken

Kern-Elektron-Abstands proportional. Nach Mittelung über das Volumen ergibt sich für die verbotene Übergangsrate

$$W^{\pm} = \bar{\sigma} W_e = 3/10(\hbar\gamma_e/H_o)^2 \langle r_{en}^{-6} \rangle W_e \,. \qquad \text{(III.10)}$$

Die Größenordnung des Faktors $\bar{\sigma}$ liegt bei einer Mittelwertbildung für $\langle r_{en}^{-6} \rangle$ nach der "shell of influence"-Methode /58/ für Elektronenspinkonzentrationen von etwa 1% bei 10^{-3}. Die Übergänge $W^{\pm}$ auf Grund der Zustandsmischung durch den Operator (III.6) sind die Ursache für den Festkörpereffekt. Er äußert sich im EPR-Spektrum in Abb. 13a durch die beiden Satellitenlinien bei $\omega_e \pm \omega_n$.

In Abb. 12 sind die Besetzungszahlen im Vierniveauschema im Boltzmanngleichgewicht und unter dem Einfluß der möglichen induzierten EPR-Übergangsraten dargestellt, um daran die Polarisationszustände der Kernzeemanniveaus zu studieren.

Im Gleichgewicht mit dem Gitter ergeben sich aus der Boltzmannverteilung in Abb. 12a nach der allgemeinen Definition /54/ die folgenden Polarisationen für die Elektronenspin- und Kernspinbesetzungen:

$$P_{eo} = \langle \hat{S}_z \rangle / S = \frac{N_{e1/2} - N_{e-1/2}}{N_{e1/2} + N_{e-1/2}} = \tanh\left(-\frac{\hbar\omega_e}{2kT_L}\right) \simeq \frac{\hbar\omega_e}{2kT_L} \qquad \text{(III.11)}$$

und

$$P_{no} = \langle \hat{I}_z \rangle / I = \frac{N_{n1/2} - N_{n-1/2}}{N_{n1/2} + N_{n-1/2}} = \tanh\left(\frac{\hbar\omega_n}{2kT_L}\right) \simeq \frac{\hbar\omega_n}{2kT_L} \qquad \text{(III.12)}$$

worin $N_{e\pm1/2}$ und $N_{n\pm1/2}$ die Besetzungszahlen der Elektronenniveaus zu $m_s = \pm 1/2$ und der Kernniveaus zu $m_I = \pm 1/2$ bedeuten. T_L ist die Gittertemperatur. Für den Fall der Hochtemperaturnäherung $\hbar\omega >> kT$ ist die Polarisation proportional zum Frequenzabstand der Niveaus und es gilt

$$P_{eo}/P_{no} = -\omega_e/\omega_n. \qquad \text{(III.13)}$$

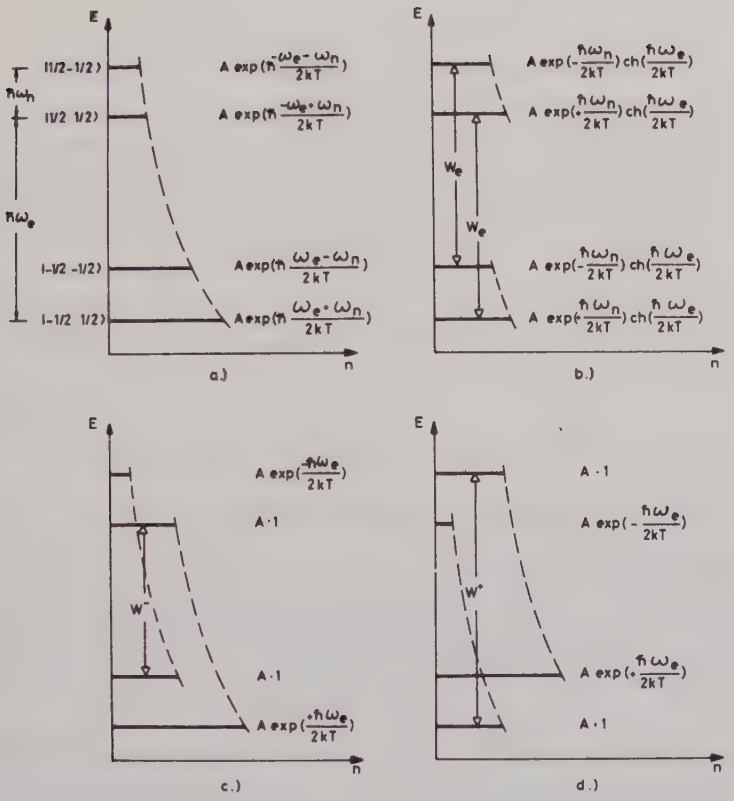


Abb. 12: Besetzungszahlen n im Vierniveauschema im Boltzmanngleichgewicht mit dem Gitter (a) und unter dem Einfluß der Übergangsraten W_e (b), W^- (c) und W^+ (d) (ch ≡ cosinus hyperbolicus)

Das entgegengesetzte Vorzeichen für P_e und P_n ergibt sich aus der entgegengesetzten Termfolge im Energieniveauschema für Elektronen und Kerne.

Bei der Diskussion der Wirkung der EPR-Übergangsraten auf die Kernspinpolarisation ist zunächst offensichtlich, daß die quasientarteten erlaubten Übergänge W_e die Kernspinpolarisation nicht direkt verändern können, da sie weder einzeln noch gemeinsam an der Kernspinorientierung angreifen und für die magnetische Quantenzahl M_I des gesamten Kernspinsystems $\Delta M_I = 0$ gilt. W_e-induzierte Veränderungen in der Kernspinbesetzung sind in diesem Bild nur möglich durch die im Isolator vernachlässigbaren verbotenen Spingitterrelaxationspfade des flip-flop-Typs ($|1/2\ -1/2\rangle \rightarrow |-1/2\ 1/2\rangle$) und des flop-flop-Typs ($|1/2\ 1/2\rangle \rightarrow |-1/2\ -1/2\rangle$). Aus Abb.12b ergibt sich daher die Kernspinpolarisation unter dem Einfluß der Übergänge W_e zu

$$P_n(W_e) = \tanh(\hbar\omega_n/2kT_L) = P_{no}\ , \qquad \text{(III.14)}$$

welche gleich der ungestörten Polarisation P_{no} ist.

Die Übergänge W^+ und W^- greifen dagegen direkt an der Kernspinbesetzung an. Unter der Voraussetzung sehr kleiner Kernspingitterrelaxationsraten im Vergleich zur Elektronenspingitterrelaxation, d.h. unter der Bedingung

$$N_n T_{1n}^{-1} \ll N_e T_{1e}^{-1} \qquad \text{(III.15a)}$$

und bei sättigender Einstrahlung des entsprechenden verbotenen EPR-Übergangs, d.h. bei

$$W^{\pm} \gg T_{1e}^{-1} \qquad \text{(III.15b)}$$

werden z.B. bei stationärer Einstrahlung der Rate W^- (Abb.12c) die Niveaus $|1/2\ 1/2\rangle$ und $|-1/2\ -1/2\rangle$ gleichbesetzt, ohne daß deren jeweilige Gleichgewichtsbesetzung mit den Niveaus $|-1/2\ 1/2\rangle$ und $|1/2\ -1/2\rangle$ gestört ist. Das entspricht einer Kernspinpolarisation

$$P_n(W^-) = \tanh(\hbar\omega_e/2kT_L) = -P_{eo} \qquad \text{(III.16)}$$

Entsprechend liefert der Übergang W^+ die Polarisation

$$P_n(W^+) = \tanh(-\hbar\omega_e/2kT_L) = +P_{eo} \; . \qquad \text{(III.17)}$$

Anhand der Gleichungen (III.16) und (III.17) ergeben sich unter der Voraussetzung der Hochtemperaturnäherung $\hbar\omega >> kT$ für die Abweichung der Kernniveaubesetzung von der Gleichgewichtspolarisation die folgenden maximalen Enhancementfaktoren:

$$E_{max}(W^+) = P_n(W^+)/P_{no} = -\omega_e/\omega_n \qquad \text{(III.18a)}$$

und

$$E_{max}(W^-) = P_n(W^-)/P_{no} = \omega_e/\omega_n \; . \qquad \text{(III.18b)}$$

Diese Beziehungen sind das Ergebnis des Festkörpereffekts in seiner Anwendung auf die dynamische Kernspinpolarisation. Die Abhängigkeit des entsprechenden DNP-Signals vom statischen Feld H_o ist in Abb. 13b dargestellt. Es zeigt keinen DNP-Effekt bei ω_e und entsprechend (II.18) positives bzw. negatives Enhancement bei $\omega_e - \omega_n$ und $\omega_e + \omega_n$.

Ein praktischer Parameter für die Beurteilung der DNP-Effektivität des Festkörpereffekts ist der von Schmugge und Jeffries /58/ definierte "leakage"-Faktor

$$f = \frac{N_n T_{1e}}{N_e T_{1n}} \; , \qquad \text{(III.19)}$$

mit dessen Hilfe die Bedingung (III.15a) übergeht in

$$f << 1 \; . \qquad \text{(III.20)}$$

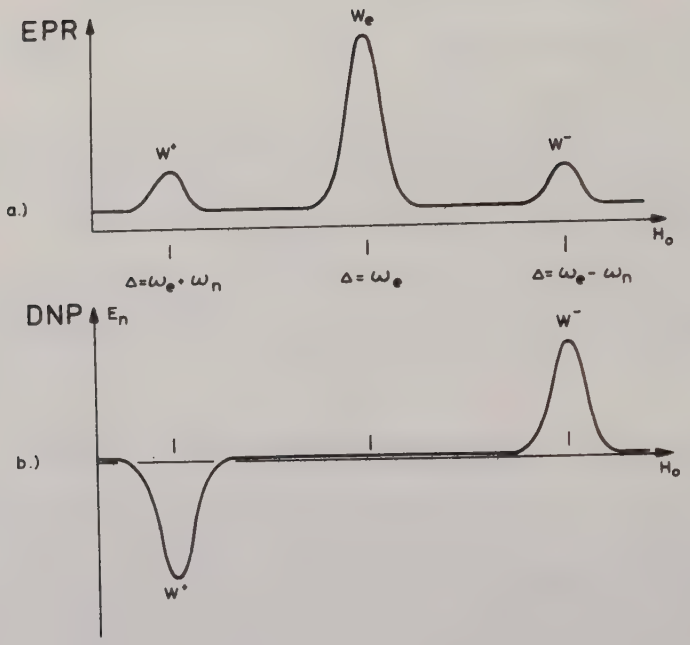


Abb. 13: Festkörpereffekt im EPR-Spektrum (a) und in der dynamischen Kernspinpolarisation (b)

Eine gute Anschauung für die Bedingung (III.15a) bzw. (III.20) gewinnt man, wenn man ausgeht von der allgemeinen Bedingung für eine effektive Polarisation

$$W_{pol} >> T_{1n}^{-1} \qquad \text{(III.21)}$$

welche fordert, daß die EPR-induzierte Polarisationsrate groß sein muß gegen die polarisationsvernichtende Kernspingitterrelaxationsrate T_{1n}^{-1}. Nach Jeffries /59/ ist die maximale Polarisationsrate bei sättigender Übergangsrate $W^{\pm}$ gege-

ben durch

$$W_{pol\ max} = (N_e/N_n)T_{1e}^{-1} \quad . \qquad \text{(III.22)}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung wird die Bedingung (III.21) identisch mit (III.20) bzw. (III.15a).

III.2.2. Polarisation auf Grund der EPR-induzierten Abkühlung der Elektronendipolwechselwirkungen und von Kern-Elektronenkreuzrelaxationen (DONKEY)

Wie im Abschnitt III.2.1. gezeigt, wird durch die erlaubten EPR-Übergänge W_e mit dem Festkörpereffekt kein DNP-Signal erzeugt. U.a. haben dagegen Wenckebach /60,61,62/ und Borghini /63/ W_e-induzierte DNP-Effekte beobachtet. Borghini schlug zur Erklärung den unter dem Namen DONKEY (Dynamic Orientation of Nuclei by Cooling of the Electronic Interactions) bekannten Effekt vor /20,54/.

Um zu einem anschaulichen Verständnis dieses Polarisationsmechanismus zu gelangen, teilt man ihn sinnvollerweise auf in seine beiden Unterprozesse:

1. Abkühlung der Elektronendipolwechselwirkungen /64...69/,

2. Übertragung der Abkühlung auf die Kernzeemanniveaus, d.h. Polarisation der Kernspins /21,70/.

Dazu betrachtet man zunächst das Elektronenspinsystem ohne Berücksichtigung der Kernspins, jedoch unter Einbeziehung der Elektronendipolwechselwirkungen. Der Energieoperator enthält einen Elektronenzeemanterm $\mathcal{H}_{ze}$ und den Säkularanteil des Elektronendipoloperators $\mathcal{H}'_{SS}$ und hat die Form

$$\mathcal{H}^{o} = \mathcal{H}_{ze} + \mathcal{H}'_{SS} \qquad \text{(III.23)}$$

mit $\mathcal{H}_{ze} = \sum_i \gamma_e H_o \hat{S}_{zi} = \gamma_e H_o \hat{S}_z$ und (III.24)

$$\mathcal{H}'_{SS} = 1/4 \sum_{ij} \frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{r_{ij}^3}(1-3\cos^2\theta)(2\hat{S}_{zi}\hat{S}_{zj} - 1/2(\hat{S}_i^+\hat{S}_j^- - \hat{S}_i^-\hat{S}_j^+)). \qquad \text{(III.25)}$$

Durch die Wechselwirkung $\mathcal{H}'_{SS}$ spalten die N_e-fach entarteten Elektronenzeemanniveaus (s. Abb. 14) in N_e dicht beieinander liegende Niveaus auf und bilden ein Quasikontinuum mit einer Aufspaltungsbreite $\hbar\omega_L = \gamma_e H_L$, worin H_L das mittlere lokale Feld am Ort eines Elektronenspins ist, das von den übrigen Spins erzeugt wird. Die in Abb. 6a dargestellte Boltzmannverteilung in der Niveaubesetzung gilt für das Gleichgewicht mit dem Gitter. Rein formal läßt sich dafür in Analogie zur Elektronenzeemanpolarisation

$$P_{eo} = \tanh(-\hbar\omega_e/2kT_L) \qquad \text{(III.26)}$$

die Elektronendipolpolarisation

$$P_{SSO} = \tanh(-\hbar\omega_L/2kT_L) \qquad \text{(III.27)}$$

definieren.

Wie von Provotorov /71/ gezeigt, bewirkt der flip-flop-Term in Gleichung (III.25)

$$\mathcal{H}^{\pm}_{SS} = 1/8 \sum_{i,j} \frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{r_{ij}^3} (3\cos^2\theta - 1) \{\hat{S}_i^+\hat{S}_j^- + \hat{S}_i^-\hat{S}_j^+\} \qquad \text{(III.28)}$$

Kreuzrelaxationsprozesse zwischen benachbarten Elektronenspins zu wenig unterschiedlichen Resonanzfrequenzen ohne Energieabgabe an das Gitter, indem die Elektronenorientierungen paarweise austauschen und damit Energieinhomogenitäten ausgeglichen werden.

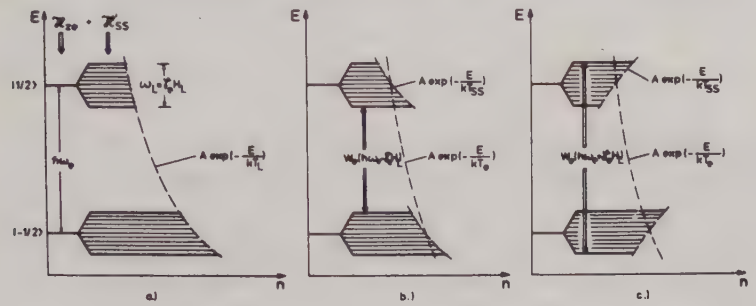


Abb. 14: Dipolspaltung der Elektronenzeemanniveaus und Besetzungszahlen im Boltzmanngleichgewicht mit dem Gitter (a) und unter dem Einfluß der Übergänge W_e mit den Frequenzen $\omega_e - \omega_L$ (b) und $\omega_e + \omega_L$ (c)

Die Kreuzrelaxationsrate ist proportional zur dipolaren Kopplungskonstanten und ergibt sich nach Abragam /72/ z.B. für eine polykristalline Spinanordnung zu

$$W_{cr} = 1/30 <\Delta\omega_e^2>^{1/2} \quad , \qquad \text{(III.29)}$$

worin $<\Delta\omega_e^2>^{1/2}$ das 2. Moment der Elektronendipolwechselwirkungen ist.

Auf Grund der Kreuzrelaxationen stellt sich im Elektronenspinsystem ein internes Gleichgewicht unabhängig vom Gitter mit der Zeitkonstanten W_{cr}^{-1} ein. Bei tiefen Temperaturen gilt außerdem

$$W_{cr} >> T_{1e}^{-1} \quad . \qquad \text{(III.30)}$$

Durch eine erlaubte Übergangsrate W_e, eingestrahlt unter der Bedingung

$$W_{cr} >> W_e >> T_{1e}^{-1} \qquad \text{(III.31)}$$

wird das Gleichgewicht der Spins mit dem Gitter gestört, das interne Gleichgewicht bleibt jedoch erhalten.

Die Lösung der Provotorovgleichungen /64,73/ dieses Systems unter dem Einfluß der Übergangsrate W_e mit der Frequenz $\omega_{MW} = \omega_e - \omega_L$ (Abb. 14b) liefert für die Polarisation der Zeeman- und der Dipolwechselwirkungsniveaus die betragsmäßig gleichen Werte

$$P_e = \tanh(\hbar\omega_e/kT_e) = P_{SS} = \tanh(\hbar\omega_L/kT_{SS}). \qquad \text{(III.32)}$$

Das Verhältnis der inversen Spintemperaturen des Zeemansystems $\alpha = 1/kT_e$ und des Dipolsystems $\gamma' = 1/kT_{SS}$ ist dagegen unter der Annahme der Hochtemperaturnäherung gegeben durch

$$\alpha/\gamma' = \omega_e/\omega_L \; . \qquad \text{(III.33)}$$

Entsprechend ergibt sich für die Übergangsrate W_e mit der Frequenz $\omega_{MW} = \omega_e + \omega_L$ ein negatives Verhältnis

$$\alpha/\gamma' = -\omega_e/\omega_L \qquad \text{(III.34)}$$

und damit eine negative Spintemperatur des Elektronendipolsystems.

Der in Abb. 14b bzw. 14c gezeigte Effekt erklärt sich anschaulich so, daß die Energiequanten $\omega_e \pm \omega_L$ für die Mehrzahl der Elektronen die Resonanzbedingung nicht erfüllen, jedoch eine größere Rate erlaubter Übergänge induzieren können, als der partiellen Besetzungszahldifferenz der wenigen resonanten Spins entspricht, wenn die zur Resonanz nötige

Differenzenergie genügend schnell (d.h. mit einer Rate $W_{cr} >> W_e$) aus dem Energiereservoir der Elektronendipolwechselwirkungen zur Verfügung gestellt wird (Abb. 14b) bzw. von diesem aufgenommen wird (Abb. 14c).

Die allgemeine Funktion der Polarisation P_{SS} von der Resonanzfrequenzablage $\Delta = \omega_e - \omega_{MW}$ ergibt sich aus der stationären Lösung der Provotorovgleichungen /73/ für große EPR-Übergangsraten $W_e >> T_{1e}^{-1}$ zu

$$P_{SS} = P_e = P_{SSO}(\omega_e \Delta)/(\Delta^2 + \Omega^2) \quad . \qquad \text{(III.35)}$$

Darin ist

$$\Omega = \sqrt{(T_{1e}/T_{1D})}\,\omega_L \qquad \text{(III.36)}$$

ein Maß für die Breite des homogenen Elektronenspinsystems und T_{1e} und T_{1D} die Spingitterrelaxationszeiten der Elektronenzeeman- und Elektronendipolwechselwirkungen.

Das Enhancement $E_{SS} = P_{SS}/P_{SSO}$ der EPR-induzierten Elektronendipolpolarisation in Abhängigkeit vom Feld H_o ist in Abb. 15b dargestellt. Es hat im behandelten Fall die Form des dispersiven Anteils vom erzeugenden EPR-Absorptionssignal /64/.

Die Einbeziehung des Distant-Kernspinsystems und seiner Hyperfeinkopplungen an die Elektronenspins erfolgt analog zu Gl. (III.5) und (III.6) durch den Operator

$$\mathcal{H}_{SI} = \mathcal{H}'_{SI} + \mathcal{H}''_{SI} \qquad \text{(III.37)}$$

mit

$$\mathcal{H}'_{SI} = 1/2 \sum_{ij} a_{ij} \hat{S}_z \hat{I}_z \qquad \text{(III.38a)}$$

und

$$\mathcal{H}''_{SI} = 1/2 \sum_{ij} (a'_{ij} \hat{S}_{zi} \hat{I}_j^+ + a''_{ij} \hat{S}_{zi} \hat{I}_j^-) \quad . \qquad \text{(III.38b)}$$

Der säkulare Anteil $\mathcal{H}'_{SI}$ ist wegen seiner geringen Energiebeiträge nicht weiter von Interesse. Der nichtsäkulare Term $\mathcal{H}''_{SI}$ erzeugt Zustandsmischungen der in Gleichung (III.7) aufgeführten Art. Damit werden neben den erlaubten Kreuzrelaxationen W_{cr} auf Grund einer analog zu der bei den verbotenen induzierten Übergängen $W^{\pm}$ geführten Argumentation verbotene Kreuzrelaxationsübergänge W_{crn} möglich, bei denen neben dem paarweisen Austausch von Elektronenorientierungen gleichzeitig ein Kernspin umklappt. Die verbotene Rate hat mit der erlaubten Rate analog zu Gleichung (III.10) den Zusammenhang

$$W_{crn} = \bar{\sigma} W_{cr} \ . \qquad \text{(III.39)}$$

Dies gilt allerdings nur unter der Nebenbedingung

$$\gamma_e H_L \geq \gamma_n H_o \ , \qquad \text{(III.40)}$$

welche fordert, daß die Quanten der Kernzeemanenergie mit dem Elektronendipolkontinuum überlappen und so der Energieaustausch bei Erhaltung der Gesamtenergie möglich ist.

Wenn darüber hinaus die Bedingung

$$W_{crn} >> T_{1n}^{-1} \qquad \text{(III.41)}$$

erfüllt wird, erfolgt ein Polarisations- bzw. Spintemperaturausgleich zwischen dem Elektronendipolsystem und dem Kernzeemansystem und die Kernzeemanpolarisation erfährt ein Enhancement

$$E_{zn} = P_n/P_{no} = P_{SS}/P_{SSO} = E_{SS} \ , \qquad \text{(III.42)}$$

welches gleich dem Elektronendipolenhancement ist (s. Abb. 15c).

Der Einfachheit halber sollen die verbotenen Kreuzrelaxationen W_{crn} im folgenden als Kern-Elektronkreuzrelaxationen bezeich-

net werden. Sie sind im Sinne des Spintemperaturkonzepts ein Energiediffusionsprozeß zum Ausgleich von unterschiedlichen Temperaturen zwischen den Elektronendipolwechselwirkungen und den Kernzeemanwechselwirkungen und sind daher nicht zu verwechseln mit den oft als Kreuzrelaxationen bezeichneten flip-flop-Spingitterrelaxationen, bei denen ein Elektronenspin und ein Kernspin gleichzeitig zum Gitter relaxieren und welche im Festkörper mit fest an Gitterplätze gebundenen Elektronenspins gegenüber den einfachen Spingitterrelaxationen mit der Rate T_{1e}^{-1} zu vernachlässigen sind.

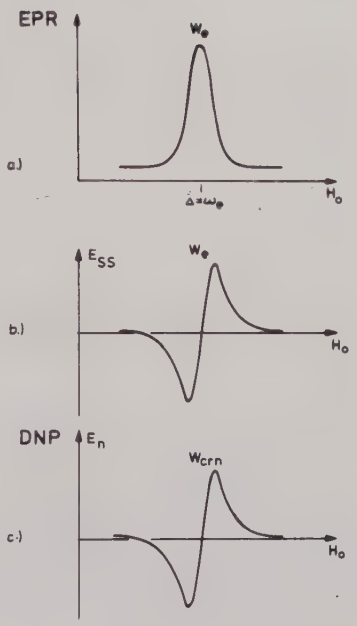


Abb. 15: a) EPR-Übergang W_e,
b) W_e-induzierte Abkühlung der Elektronendipolwechselwirkungen um den Faktor E_{SS},
c) dynamische Kernspinpolarisation auf Grund von Kern-Elektronkreuzrelaxationen W_{crn}

Die Kern-Elektronenkreuzrelaxationen haben auf den Festkörpereffekt eine interessante Wirkung. Auf Grund des Energieaustauschs zwischen dem Kernzeemansystem und dem Elektronendipolsystem effektivieren sie die Kernspingitterrelaxationsrate

$$T_{1neff}^{-1} = T_{1n}^{-1} + W_{crn}/(1 + W_{crn}T_{1e}) \quad , \qquad \text{(III.43)}$$

die sich dann zusammensetzt aus einem durch die Rate W_{crn} verursachten Beitrag und der Rate $T_{1n}^{-1} = \bar{\sigma} T_{1e}^{-1}$ der Kernspingitterrelaxationen über die paramagnetischen Zentren /58/. Bei tiefen Temperaturen überwiegt in (III.43) die temperaturunabhängige Rate W_{crn} gegenüber der mit der Temperatur abnehmenden Rate T_{1n}^{-1}. Im Extremfall $W_{crn} >> T_{1e}$ geht (III.43) über in

$$T_{1neff}^{-1} \approx T_{1e}^{-1} \,. \qquad \text{(III.44)}$$

Damit erhöht sich der in (III.19) definierte "leakage"-Faktor und der Festkörpereffekt wird im gleichen Maße unwirksam, weil die notwendige Bedingung $f << 1$ verletzt wird.

K. Morimoto /74...77/ zeigte für Protonen in Polystyrol mit eingebauten DPPH-Zentren, daß der "leakage"-Faktor bei Temperaturabsenkung von 300K auf 4,2K um mehr als eine Größenordnung ansteigt und daß bei 4,2K der Beitrag des Festkörpereffekts zur Protonenpolarisation gegenüber der Polarisation durch Kern-Elektronkreuzrelaxationen vernachlässigbar ist.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden diskutierten Polarisationsmechanismen liegt demnach im Temperaturverhalten ihrer Polarisationsraten. Die temperaturunabhängige Polarisationsrate W_{crn} der Kern-Elektronkreuzrelaxationen ist bei Temperaturen um 300K im allgemeinen vernachlässigbar gegenüber der Polarisationsrate $(N_e/N_n) \cdot T_{1n}^{-1}$ des Festkörpereffekts, während im Temperaturbereich des flüssigen Heliums Kern-Elektronkreuzrelaxationen den dominanten Polarisationsbeitrag liefern.

III.3. Diskussion des Festkörpereffekts und des DONKEY-Effekts als mögliche Distant-ENDOR-Ursachen

Die im vorigen Abschnitt dargestellten Kernspinpolarisationsmechanismen können hinsichtlich ihrer ENDOR-Effektivität

qualitativ beurteilt werden. Dazu werden die Distant-ENDOR-Bedingungen (III.3a) und (III.3b) herangezogen.

Es wird davon ausgegangen, daß die Sättigungsbedingung (III.3a) erfüllbar ist. Dann konzentriert sich das Problem auf die Frage nach der Konkurrenzfähigkeit der Polarisationsrate W_{pol} mit der Elektronenspingitterrelaxationsrate T_{1e}^{-1} entsprechend der Bedingung

$$W_{pol} \gtrsim T_{1e}^{-1} . \qquad \text{(III.45)}$$

Im Fall des Festkörpereffekts als dominierende Polarisationsursache ist die maximale Polarisationsrate nach Jeffries /59/ gegeben durch

$$W_{polFK} = (N_e/N_n)T_{1e}^{-1} . \qquad \text{(III.46)}$$

Die Bedingung (III.45) läßt sich daher nur für den im allgemeinen unrealistischen Fall $N_e \gtrsim N_n$ erfüllen. Das bedeutet, daß für den meist vorliegenden Fall $N_e = 10^{-2}...10^{-3} \cdot N_n$ ein durch den Festkörpereffekt induzierter ENDOR-Mechanismus wenig effektiv und daher kaum meßbar ist.

Im Fall der Kern-Elektronkreuzrelaxationen als dominierender Polarisationspfad ist die Polarisationsrate

$$W_{pol\ crn} = W_{crn} \qquad \text{(III.47)}$$

eine temperaturunabhängige Materialkonstante, die allerdings mit steigender Zahl der paramagnetischen Zentren anwächst.

Die Bedingung (III.45) läßt sich daher durch Absenkung der temperaturabhängigen Rate T_{1e}^{-1} bzw. durch Erhöhung der Zentrenkonzentration erfüllen. Ein durch die Rate W_{crn} induzierter ENDOR-Effekt ist also prinzipiell möglich.

Daß bei Temperaturen von 300K trotz beobachtbarer Kernspinpolarisationseffekte im allgemeinen kein Distant-ENDOR-Effekt meßbar ist, wird nach dieser Diskussion verständlich durch die Tatsache, daß in diesem Temperaturbereich $T_{1e}^{-1} >> W_{crn}$ gilt und daher nur der Festkörpereffekt Polarisationsbeiträge liefert, der seinerseits nicht ENDOR-effektiv ist.

Erst im Temperaturbereich des flüssigen Heliums kann die Bedingung $T_{1e}^{-1} \lesssim W_{crn}$ erfüllt werden und ein ENDOR-Effekt wird möglich auf Grund von Kern-Elektronkreuzrelaxationen.

Bei der Optimierung einer Distant-ENDOR-Probe für ein stationäres ENDOR-Experiment sind die Parameter T_{1e}^{-1} und Zentrenkonzentration so einzustellen, daß einerseits die temperaturabhängige Signalerholzeit erträglich, d.h. im Bereich einiger Sekunden bleibt und andererseits die dipolare Hyperfeinkopplung noch keinen nennenswerten Beitrag zur Distant-ENDOR-Linienbreite liefert.

Aus der Definitionsgleichung (I.1) für die Distant-Kerne erhält man für den minimalen Zentrenabstand $2 b_o \approx 20\text{Å}$. Bei einem mittleren Atomabstand von 2Å entspricht das einer maximalen Zentrenkonzentration von etwa 1%.†

III.4. Bekannte Distant-ENDOR-Modelle

Nach ersten Distant-ENDOR-Experimenten an ^{27}Al-Kernen in Rubineinkristallen /1/ wurde 1960 von Lambe /3/ ein Distant-ENDOR-Modell vorgeschlagen. Darin wird angenommen, daß durch die verbotenen EPR-Übergänge $W^{\pm}$ die ^{27}Al-Kernspins polarisiert werden und die NMR-induzierte Kernspindepolarisation die Elektronenzeemanbesetzung verändert.

In qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment wurde der Distant-ENDOR-Effekt als Zunahme des absorptiven Anteils

†Diese Abschätzung gilt für Protonenspins

der Elektronenspinsuszeptibilität und als Abnahme des dispersiven Suszeptibilitätsanteils berechnet. Eine quantitative Beschreibung des Effekts liefert das Modell nicht.

Von Wenckebach /9,10/ wurde 1970 ein quantitatives Distant-ENDOR-Modell für die Protonen des Kristallwassers in Kupferdoppelsalzen vorgeschlagen. Wenckebach zeigt zunächst, daß bei 4,2K die verbotenen EPR-Übergänge $W^{\pm}$ keinen Polarisationsbeitrag liefern und daher als Distant-ENDOR-Pfad keine Rolle spielen. Diese Argumentation wird auch durch spätere DNP-Experimente anderer Autoren, z.B. Morimoto /75,76/, gestützt.

Außerdem zeigt Wenckebach experimentell /60,61/, daß eine starke Kopplung zwischen dem Kernzeemanenergiereservoir und dem Reservoir der Elektronendipolwechselwirkungen besteht.

Ähnliche experimentelle Ergebnisse wurden von Atsarkin /78,79/ für ^{27}AL-Kerne in Rubin gefunden.

Borghini /21/ schlug 1968 im Zusammenhang mit der Erklärung von DNP-Effekten bei tiefen Temperaturen für einen derartigen Kopplungsmechanismus verbotene Kern-Elektronkreuzrelaxationen vor (s. Kap. III.2.2.).

Ein phänomenologisches Modell zur Erklärung des Kopplungsmechanismus stammt von Hwang und Hill /80/.

Auf der Grundlage des Spintemperaturkonzepts /73/ definiert Wenckebach das Energiereservoirschema in Abb. 16. Die im einzelnen definierten Energiereservoirs, repräsentiert durch die entsprechenden Energieerwartungswerte des Wechselwirkungsoperators, sind:

1. Das Elektronenzeemansystem $\langle \mathcal{H}_{ze} \rangle$ mit der inversen Spintemperatur α und der Spingitterrelaxationsrate T_{1e}^{-1}.

2. Das "erweiterte Kernzeemansystem", bestehend aus drei Anteilen, dem Kernzeemansystem $\langle \mathcal{H}_{zn} \rangle$, dem Elektronendipolsystem $\langle \mathcal{H}'_{SS} \rangle$ und dem Hyperfeinsystem $\langle \mathcal{H}'_{SI} \rangle$. Das System hat die gemeinsame inverse Spintemperatur β' und relaxiert zum Gitter mit der gemeinsamen Relaxationsrate T'^{-1}_{1n}.

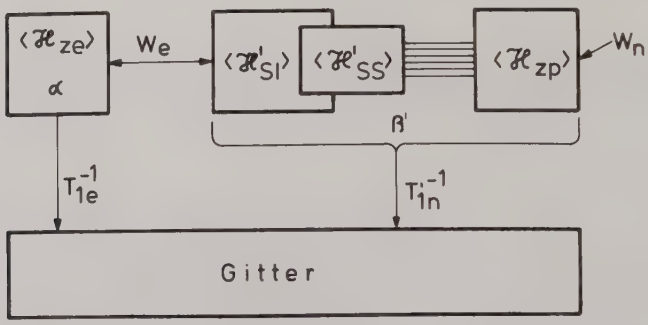


Abb. 16: Energiereservoirschema des Distant-ENDOR-Modells nach Wenckebach /9,10/

Die von Borghini vorgeschlagene Kern-Elektronkreuzrelaxation ist in diesem Modell nicht explizit eingeführt. Vielmehr wird die Kopplung des Kernzeemansystems mit dem Elektronendipolsystem (in Abb. 16 durch Verbindungslinien angedeutet) als so effektiv angenommen, daß die Untersysteme nicht mehr separat definierbar sind sondern ein gemeinsames, nämlich das "erweiterte Kernzeemansystem" bilden.

Das Gleichungssystem zur Beschreibung der inversen Spintemperaturen α und β' unter dem Einfluß der Raten W_e und W_n besteht aus zwei gekoppelten Differentialgleichungen analog zu den Provotorov-Gleichungen /61/, wobei die Gleichung für β' um einen NMR-Term erweitert ist. Die Rate W_e stört sowohl das Elektronenzeeman- als auch das "erweiterte Kernzeemansystem" und induziert Kernspinpolarisation durch Abkühlung

der Elektronendipolwechselwirkungen (s. Abschnitt III.2.2.). Die Rate W_n greift direkt nur am"erweiterten Kernzeemansystem" an. Das zur Differenz $\alpha - \beta'$ proportionale EPR-Signal ändert sich im Maße der Depolarisation des "erweiterten Kernzeemansystems".

Wenckebach erzielte mit diesem Modell gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten, stationären und zeitabhängigen Distant-ENDOR-Effekte mit den gemessenen Werten für Protonen in Kupferdoppelsalzen bei 4,2K.

Bei direkter Anwendung des Wenckebach-Modells auf das in dieser Arbeit quantitativ untersuchte System $C_2D_4(COOH)_2$ sind dem "erweiterten Kernzeemansystem" außer dem Protonenzeemansystem $\langle \mathcal{H}_{zp} \rangle$ die Zeemansysteme der Deuteronen $\langle \mathcal{H}_{zd} \rangle$ und der ^{13}C-Kerne $\langle \mathcal{H}_{zc} \rangle$ hinzuzufügen.

Die berechneten stationären Distant-ENDOR-Signale bei Lock-in-Empfang sind in Abb. 17 für die ^1H-, ^2H- und ^{13}C-Kernsorten in Abhängigkeit vom Kernsättigungsparameter

$$S'_n = W_n \frac{Tr(\mathcal{H}^2_{zn})}{\sum_n Tr(\mathcal{H}^2_{zn}) + Tr(\mathcal{H}^2_{SI}) + Tr(\mathcal{H}^2_{SS})} T'_{1n} \qquad \text{(III.48)}$$

dargestellt. Die Indizierung in Gleichung (III.48) läuft über n = p, d und c für Protonen, Deuteronen und ^{13}C-Kerne. Die Spur des Quadrats des Energieoperators repräsentiert die Wärmekapazität des entsprechenden Untersystems.

Für die theoretische Abhängigkeit der Distant-ENDOR-Signale der drei Kernsorten ^1H, ^2H und ^{13}C ergibt sich die gleiche Funktion $\Delta J(S'_n)$ (ausgezogene Kurve in Abb. 17). Die Meßwerte aus den Protonensignalen wurden an die theoretischen Funktionen $\Delta J(S'_n)$ angepaßt.

Der Vergleich der berechneten Distant-ENDOR-Signale mit den experimentellen Werten zeigt, daß im Bereich kleiner Sätti-

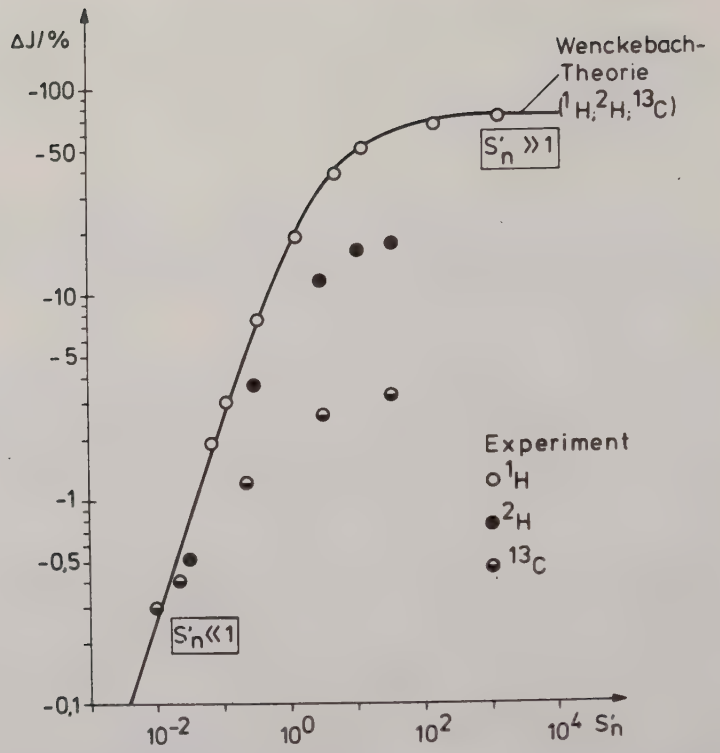


Abb. 17: Gemessene und nach dem Wenckebachmodell berechnete Distant-ENDOR-Signale der ^{1}H, ^{2}H- und ^{13}C-Resonanzen (die Meßfehler sind kleiner als die Radien der eingezeichneten Meßpunkte)

gungswerte die theoretische Aussage zutrifft, daß bei gleichem Sättigungsparameter S'_n der gleiche Distant-ENDOR-Effekt für die drei Kernspinsorten gemessen wird.

Die berechneten maximalen Distant-ENDOR-Signale stehen dagegen im Widerspruch zu den Experimenten, weil für alle Kernspinsorten, unabhängig von deren Konzentration und dem magnetischen Moment, gleiche Werte berechnet werden, die experimentellen Werte dagegen für die drei Kernspinsorten unterschiedlich sind.

Experimentell liefern die in geringster Konzentration vorhandenen ^{13}C-Kerne (1,1% Isotopenhäufigkeit) die kleinsten Signale. Andererseits ist das maximale Signal der um den Faktor 2 gegenüber Protonen häufigeren Deuteronen um den Faktor 4 kleiner als das maximale Protonensignal. Es deutet sich in diesen Experimenten an, daß sowohl die Kernspinkonzentration als auch das magnetische Kernmoment das maximale Distant-ENDOR-Signal bestimmen.

Die Ursache für den Widerspruch zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen bei Anwendung des Wenckebach-Modells auf das System $C_2D_4(COOH)_2$ ist offensichtlich. Bei der Definition eines gemeinsamen Energiereservoirs, bestehend aus den Kernzeemansystemen, dem Elektronendipolsystem und dem Hyperfeinsystem, ist die Wärmekapazität, d.h. die maximale Absorptionsfähigkeit aller drei Kernzeemansysteme die gleiche. Bei genügend großen NMR-Leistungen zeigt dann jede Kernspinsorte, unabhängig von ihrer Konzentration und dem gyromagnetischen Verhältnis das gleiche Maximalsignal. Dies Ergebnis kann man erwarten, wenn die Annahme richtig ist, daß auf Grund der starken Kopplung der Kernzeemansysteme an das Elektronendipolsystem die Definition eines gemeinsamen Energiereservoirs ("erweitertes Kernzeemansystem") möglich ist. Dies trifft beim untersuchten System $C_2D_4(COOH)_2$ offensichtlich nicht zu.

In dem im nächsten Kapitel beschriebenen Modell wird der diskutierte Widerspruch gelöst durch die Definition zunächst separater Kernzeemanreservoirs. Der Polarisations- bzw. Distant-ENDOR-Pfad wird geschaffen durch Kern-Elektronkreuzrelaxationen nach Borghini /21/.

Selbst unter der Annahme starker Kern-Elektronkreuzrelaxationen, d.h.

$$W_{crn} \geq T_{1e}^{-1}$$

bleiben in diesem Modell die Eigenschaften der einzelnen Kernsorten erhalten und finden ihren Ausdruck in den kernspezifischen Unterschieden der Distant-ENDOR-Signale.

IV. Ein Distant-ENDOR-Modell auf der Grundlage des DONKEY-Effekts

Im folgenden Kapitel wird unter Zugrundelegung des Spintemperaturkonzepts ein theoretisches Distant-ENDOR-Modell vorgestellt, bei dem Kern-Elektronkreuzrelaxationen /21/ zur Übertragung der EPR-induzierten Abkühlung der Elektronendipolwechselwirkungen (DONKEY) als Polarisationspfad dienen.

Im Unterschied zum Modell von Wenckebach /9,10/ werden für die beteiligten Kernspinsysteme der ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Kerne des untersuchten Systems $C_2D_4(COOH)_2$ separate Energiereservoirs definiert, welche durch Kern-Elektronkreuzrelaxationen mit dem Elektronendipolreservoir verkoppelt sind. Auf diese Weise bleiben die kernspezifischen Eigenschaften der einzelnen Kernspinsysteme erhalten und schlagen sich in der relativen Distant-ENDOR-Signalintensität nieder.

Im Rahmen des Modells wird zunächst die Hypothese einer gleichen Spintemperatur im Hinblick darauf diskutiert, die einfache Möglichkeit der Unterscheidung des DONKEY-Effekts von anderen Polarisationsmechanismen durch DNP-Experimente auszunutzen.

Anschließend erfolgt die Darstellung der quantitativen Aussagen des Modells bezüglich der relativen Distant-ENDOR-Intensitäten der ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Resonanzen in Abhängigkeit von der Kernspinkonzentration C_n, dem gyromagnetischen Verhältnis γ_n, der Kern-Elektronkreuzrelaxationsrate W_{crn} und der Kernspingitterrelaxationsrate T_{1n}^{-1}.

IV.1. Gleichgewichtsdichtematrix des Systems $C_2D_4(COOH)_2$ + COOH CD_2 $\dot{C}D$ COOH

Das im folgenden angewendete Spintemperaturkonzept ist grundlegend behandelt bei Abragam /72/, Hebel /81/, Jeener /82/ und

Goldman /73/. Entscheidende Arbeiten zur Entwicklung dieses Konzepts erschienen 1955 von Redfield /83/ und 1962 von Provotorov /64/. Provotorov zeigte, daß die Widersprüche in der Theorie von Bloembergen, Purcell und Pound /84/ zur Beschreibung der magnetischen Resonanz im Festkörper gelöst werden durch die Berücksichtigung einer Spintemperatur für das Zeemanenergiereservoir und einer separaten Spintemperatur für das Energiereservoir der Dipolwechselwirkungen. Das von Provotorov aufgestellte Gleichungssystem (Provotorov-Gleichungen /73/) hat in der magnetischen Resonanz der Festkörper eine analoge Bedeutung zu den Blochgleichungen /85/ in der magnetischen Resonanz in Flüssigkeiten.

Das Spintemperaturkonzept beruht auf der Hypothese, daß ein vom Gitter isoliertes System wechselwirkender Spins auf Grund der Spindiffusion /86/ bzw. Kreuzrelaxation /71,87,88/ mit der Zeitkonstanten T_2 einem internen statistischen Gleichgewicht mit einer Boltzmannbesetzung der Energieniveaus zustrebt.

Im Gleichgewicht verschwinden dann die nichtdiagonalen Elemente der Dichtematrix und das System läßt sich allein durch die Energie mit der Dichtematrix

$$\rho = \frac{1}{\mathrm{Tr}\ \exp(-\mathcal{H}^0/kT_S)} \cdot \exp(-\mathcal{H}^0/kT_S) \qquad \text{(IV.1)}$$

beschreiben. Darin ist $\mathcal{H}^0$ der Energieoperator des Systems und T_S die Spintemperatur.

Prozesse, die dieses Gleichgewicht stören, sind im wesentlichen

1. Spingitterrelaxationen, durch welche mit der Zeitkonstanten T_1 das Gleichgewicht so verändert wird, daß die Spintemperatur T_S sich an die Gittertemperatur T_L angleicht,

2. induzierte Übergänge, welche Nichtdiagonalelemente in der Dichtematrix ungleich Null erzeugen.

Die Beschreibung des Systems unter dem Einfluß der genannten Störungen mit einer Dichtematrix der Form (IV.1) ist auch dann näherungsweise richtig, wenn die Abweichung vom Gleichgewicht nur gering ist, wenn also die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix klein sind gegen die Diagonalelemente.

Als allgemeine Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Spintemperaturkonzepts läßt sich die Beziehung

$$T_2 \ll t \ll T_1,\ 1/W \qquad \text{(IV.2)}$$

angeben. Danach ist die Definition einer von der Gittertemperatur verschiedenen Spintemperatur nach einer Störung des Gleichgewichts nur möglich für Zeiten, die lang sind gegen die Spin-Spinrelaxationszeit T_2 und kurz gegen die Spingitterrelaxationszeit T_1 und die reziproke Übergangsrate $\frac{1}{W}$. In dem durch (IV.2) festgelegten Zeitraum ist das interne Gleichgewicht definiert und das System läßt sich durch die Energie bzw. durch seine Spintemperatur beschreiben.

Der Energieoperator für das untersuchte System $C_2D_4(COOH)_2$ mit eingebauten paramagnetischen Zentren COOH CD_2 CD COOH hat die Form:

$$\mathcal{H}^{\circ} = \mathcal{H}_{ze} + \mathcal{H}'_{int} + \mathcal{H}_{zp} + \mathcal{H}_{zd} + \mathcal{H}_{zc} \qquad \text{(IV.3)}$$

mit

$$\mathcal{H}'_{int} = \mathcal{H}'_{SS} + \mathcal{H}'_{SI} \ . \qquad \text{(IV.4)}$$

Er besteht aus dem Elektronzeemanterm $\mathcal{H}_{ze}$, den Kernzeemantermen für Protonen $\mathcal{H}_{zp}$, für Deuteronen $\mathcal{H}_{zd}$ und für ^{13}C-Kerne $\mathcal{H}_{zc}$ sowie aus einem Interaktionsterm $\mathcal{H}'_{int}$, der seinerseits die

Säkularanteile des Elektronendipoloperators $\mathcal{H}'_{SS}$ (s. Gleichung III.25) und des Hyperfeinoperators $\mathcal{H}'_{SI}$ (s. Gleichung III.38a) berücksichtigt.

Die zu allen Termen vergleichsweise kleinen Beiträge der Kerndipolwechselwirkungen und der Deuteriumquadrupolwechselwirkung werden vernachlässigt.

Die in Gleichung (IV.3) aufgeführten Terme kommutieren miteinander in erster Ordnung und bilden daher eine Summe unabhängiger Systeme. Das Gesamtsystem wird dann unter der Annahme des internen Gleichgewichts für jedes Untersystem durch die Dichtematrix

$$\rho = 1/Z \cdot \exp(-\alpha\mathcal{H}_{ze} - \gamma\mathcal{H}'_{int} - \beta_p\mathcal{H}_{zp} - \beta_d\mathcal{H}_{zd} - \beta_c\mathcal{H}_{zc}) \quad \text{(IV.5)}$$

beschrieben, die für die im folgenden verwendeten Hochtemperaturnäherung $\Delta E << kT$ übergeht in

$$\rho = 1/Z(1 - \alpha\mathcal{H}_{ze} - \gamma\mathcal{H}'_{int} - \beta_p\mathcal{H}_{zp} - \beta_d\mathcal{H}_{zd} - \beta_c\mathcal{H}_{zc}) \quad \text{(IV.6)}$$

Darin sind Z die Zustandssumme und

$$\alpha = 1/kT_e \,, \quad \text{(IV.7a)}$$

$$\gamma = 1/kT_{int} \,, \quad \text{(IV.7b)}$$

$$\beta_p = 1/kT_p \,,$$

$$\beta_d = 1/kT_d \,, \quad \text{(IV.7d)}$$

und $$\beta_c = 1/kT_c \quad \text{(IV.7e)}$$

die inversen Spintemperaturen des Elektronenzeemansystems, des Interaktionssystems und der Kernzeemansysteme der Protonen, Deuteronen und ^{13}C-Kerne.

Mit Hilfe der Gleichungen (IV.3) und (IV.6) ergeben sich für die Untersysteme in der in Gleichung (IV.7) benutzten Reihenfolge deren Energieerwartungswerte als:

$$\langle \mathcal{H}_{ze} \rangle = \omega_e \langle \hat{S}_z \rangle = \mathrm{Tr}(\rho \mathcal{H}_{ze}) = -\alpha \left(\tfrac{1}{4} N_e \hbar^2 \omega_e^2 \right) , \qquad \text{(IV.8a)}$$

$$\langle \mathcal{H}'_{int} \rangle = \omega_{int} \langle \hat{S}_z \rangle = \mathrm{Tr}(\rho \mathcal{H}'_{int}) = -\gamma \left(\tfrac{1}{4} N_e \hbar^2 \omega_{int}^2 \right) , \qquad \text{(IV.8b)}$$

$$\langle \mathcal{H}_{zp} \rangle = \omega_p \langle \hat{I}_{zp} \rangle = \mathrm{Tr}(\rho \mathcal{H}_{zp}) = -\beta_p \left(\tfrac{1}{4} N_p \hbar^2 \omega_p^2 \right) , \qquad \text{(IV.8c)}$$

$$\langle \mathcal{H}_{zd} \rangle = \omega_d \langle \hat{I}_{zd} \rangle = \mathrm{Tr}(\rho \mathcal{H}_{zd}) = -\beta_d \left(\tfrac{2}{3} N_d \hbar^2 \omega_d^2 \right) , \qquad \text{(IV.8d)}$$

$$\langle \mathcal{H}_{zc} \rangle = \omega_c \langle \hat{I}_{zc} \rangle = \mathrm{Tr}(\rho \mathcal{H}_{zc}) = -\beta_c \left(\tfrac{1}{4} N_c \hbar^2 \omega_c^2 \right) . \qquad \text{(IV.8e)}$$

N_e ist die Anzahl der Elektronen und N_p, N_d und N_c die Anzahl der Protonen, Deuteronen und ^{13}C-Kerne. Die gleiche Indizierung gilt für die Larmorfrequenz ω_e, ω_p, ω_d und ω_c der Spins.

Die lokale Frequenz $\omega_{int} = \gamma_e H_{L\,int}$ des Interaktionssystems ist definiert durch die Beziehung

$$\omega_{int}^2 = \frac{\mathrm{Tr}(\mathcal{H}'^2_{int})}{\mathrm{Tr}(\hat{S}_z^2)} . \qquad \text{(IV.9)}$$

$H_{L\,int}$ ist das lokale Feld am Elektronenort, erzeugt von allen übrigen Elektronen und von den Kernen.

Die Klammern der rechten Seiten in Gleichung (IV.8) sind die jeweiligen Wärmekapazitäten der Untersysteme, im Spintemperaturformalismus definiert als Ableitung des Energieerwartungswertes nach der inversen Spintemperatur.

Mit Hilfe der Gleichungen (IV.8) und (IV.6) lassen sich die folgenden linearen Zusammenhänge zwischen der inversen Spintemperatur und der Polarisation der Untersysteme aus der allgemeinen Definition für die Polarisation /54/ berechnen:

$$P_e = \langle \hat{S}_z \rangle / S = \langle \mathcal{H}_{ze} \rangle / \omega_e S = -1/2(\hbar\omega_e / kT_e) = -\frac{1}{2}\alpha\hbar\omega_e \quad , \quad \text{(IV.10a)}$$

$$P_{int} = -1/2(\hbar\omega_e / kT_{int}) = -\frac{1}{2}\gamma\hbar\omega_{int} \quad , \quad \text{(IV.10b)}$$

$$P_p = 1/2(\hbar\omega_p / kT_p) = \frac{1}{2}\beta_p\hbar\omega_p \quad , \quad \text{(IV.10c)}$$

$$P_d = 2/3(\hbar\omega_d / kT_d) = \frac{2}{3}\beta_d\hbar\omega_d \quad , \quad \text{(IV.10d)}$$

$$P_c = 1/2(\hbar\omega_c / kT_c) = \frac{1}{2}\beta_c\hbar\omega_c \quad . \quad \text{(IV.10e)}$$

Die Energiereservoirs der fünf Untersysteme, charakterisiert durch die Energieerwartungswerte in (IV.8) sind im Energiereservoirschema in Abb. 18 dargestellt.

Das interne Gleichgewicht in den Kernzeemansystemen wird durch die jeweilige Diffusionsrate $W_{diff\ n}$ und im Elektronenzeeman- und Interaktionssystem durch die Kreuzrelaxationsrate W_{cr} (s. Gl. III.29) eingestellt.

Da bei dem paarweisen Austausch von Elektronenorientierungen auf Grund des Operators (III.28) die Gesamtmagnetisierung erhalten bleibt, findet durch W_{cr} kein Energietransport zwischen $\langle \mathcal{H}_{ze} \rangle$ und $\langle \mathcal{H}'_{int} \rangle$ statt, sondern es erfolgt synchron in beiden Systemen ein Ausgleich räumlicher Energie- bzw. Temperaturinhomogenitäten.

Die Zusammenfassung der Elektronendipolwechselwirkungen und Hyperfeinwechselwirkungen zu einem Interaktionssystem ist richtig, wenn die Bedingung

$$W_{cr} >> W_{crn},\ T_{1e}^{-1} \qquad \text{(IV.11)}$$

erfüllt ist. Dann ist nämlich in der Zeitskala der störenden Raten W_{crn} und T_{1e}^{-1} das interne Gleichgewicht des Interaktionssystems immer definiert.

Bezüglich W_{crn} ist die Bedingung definitionsgemäß erfüllt auf Grund der Beziehung $W_{crn} = \sigma W_{cr}$, mit $\sigma \approx 10^{-4}$ und bei 4,2K mit $W_{cr} \approx 10^{7} T_{1e}^{-1}$.

IV.2. Aufstellung der Ratengleichungen für die inversen Spintemperaturen unter Berücksichtigung von EPR- und NMR-Übergängen

Die quantitative Behandlung der DNP- und Distant-ENDOR-Signalintensitäten erfolgt mit einem Ratengleichungssystem, das die zeitliche Entwicklung der inversen Spintemperaturen $\alpha(t)$, $\gamma(t)$, $\beta_p(t)$, $\beta_d(t)$ und $\beta_c(t)$ unter dem Einfluß der Mikrowellen- und Radiofrequenzstrahlungsfelder beschreibt.

Das Hauptproblem bei der Aufstellung der Ratengleichungen ist die Lösung der Heisenbergschen Bewegungsgleichung

$$d\rho/dt = -i/h(\mathcal{H}, \rho(t)) \quad . \tag{IV.12}$$

Darin ist $\mathcal{H}$ der gestörte Operator der Form

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{\circ} + \mathcal{H}_{MW} + \mathcal{H}_{RF} + \mathcal{H}_{crn} \tag{IV.13}$$

mit

$$\mathcal{H}^{\circ} = \hbar\Delta\hat{S}_z + \mathcal{H}'_{int} + \mathcal{H}_{zp} + \mathcal{H}_{zd} + \mathcal{H}_{zc} \tag{IV.14}$$

als Energieoperator in dem mit der Mikrowellenfrequenz ω_{MW} im Abstand $\Delta = \omega_e - \omega_{MW}$ von der Elektronenlarmorfrequenz rotierenden Koordinatensystem.

Der Störoperator

$$\mathcal{H}_{MW} = \tfrac{1}{2} \gamma_e H_{MW} \{\hat{S}^{+} + \hat{S}^{-}\} \tag{IV.15}$$

induziert Elektronenspinresonanzübergänge. Der Radiofrequenz-

operator in seiner allgemeinsten Form

$$\mathcal{H}_{RF} = \sum_n \frac{1}{2} \cdot \gamma_n H_{RF} (\hat{I}_n^+ e^{+i\omega_{RFn} t} + \hat{I}_n^- e^{-i\omega_{RFn} t}) \qquad \text{(IV.16)}$$

besteht aus einer Summe von drei mit n = p, d und c indizierten Operatoren, die jeweils Übergänge zwischen den Kernspinniveaus der Protonen, Deuteronen und ^{13}C-Kerne induzieren.

Der Kern-Elektronkreuzrelaxationsoperator ist eine Summe der Form

$$\mathcal{H}_{crn} = \sum_n \sum_{ijk} \{D_{ij} (\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+) + a_n' \hat{S}_{zj} \hat{I}_{nk}^+ + a_n'' \hat{S}_{zj} \hat{I}_{nk}^-\} . \qquad \text{(IV.17)}$$

Er verursacht gleichzeitig einen paarweisen Orientierungsaustausch der mit i und j indizierten Elektronenspins und verändert die magnetische Quantenzahl des an den j-ten Elektronenspin gekoppelten k-ten Kernspins um $\Delta m = \pm 1$. Die Kernspinsorte ist wieder mit n = p, d und c indiziert.

Die Störoperatoren erzeugen Veränderungen im Diagonalterm ρ_1 der Dichtematrix und einen Nichtdiagonalterm ρ_2, der mit den jeweiligen internen Spin-Spinrelaxationsraten verschwindet.

Das System ist näherungsweise richtig beschrieben durch eine allgemeine Lösung des Diagonalanteils der Heisenberggleichung mit der Gleichgewichtsform:

$$\rho(t) = 1/Z \exp(-\alpha(t) \mathcal{H}_{ze} - \gamma(t) \mathcal{H}'_{int} - \beta_p(t) \mathcal{H}_{zp} - \beta_d \mathcal{H}_{zd} - \beta_c \mathcal{H}_{zc}), \qquad \text{(IV.18)}$$

wenn die in (IV.2) allgemein formulierte Bedingung erfüllt wird. Auf die Störoperatoren $\mathcal{H}_{MW}$, $\mathcal{H}_{RF}$ und $\mathcal{H}_{crn}$ bezogen ergeben sich für die Gültigkeit der Gleichung(IV.18) die spezifischen Bedingungen

$$W_{cr} >> W_e, W_{crn}, T_{1e}^{-1} \qquad \text{(IV.19a)}$$

und

$$W_{diffn} >> W_n, W_{crn}, T_{1n}^{-1} \quad . \qquad \text{(IV.19b)}$$

Bezüglich W_{crn} und T_{1e}^{-1} wurde die Bedingung (IV.19a) bereits im Abschnitt IV.1. diskutiert. Bei Sättigungsparametern $S_e = W_e T_{1e} << 10^7$ ist sie auch bezüglich W_e erfüllt. Bei 4,2K kann $W_{diffn} \simeq 10^7 T_{1n}^{-1}$ angesetzt werden und bei Sättigungsparametern $S_n = W_n T_{1n} << 10^7$ ist (IV.19b) bezüglich W_n erfüllt. W_{diffn} und W_{crn} können dagegen von gleicher Grössenordnung sein. Für die Kernspinsysteme ist dann eine Spintemperatur in der Zeitskale mit Einheiten von W_n^{-1} und T_{1n}, jedoch nicht in der Zeitskala von W_{crn}^{-1} definiert.

Die Ratengleichung für die inversen Spintemperaturen ergeben sich mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen Energieerwartungswert und Spintemperatur in Gl. (IV.8) aus den Ratengleichungen für die Energieerwartungswerte, die man erhält durch Mulitplikation der Heisenberggleichung mit dem Energieoperator und anschließender Spurbildung.

Daraus ergeben sich die fünf gekoppelten Ratengleichungen:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = -W_e(\alpha(t) - \gamma(t)) - 1/T_{1e}(\alpha(t) - \frac{\omega_e}{\Delta}\gamma_L) \quad , \qquad \text{(IV.20a)}$$

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = W_e \frac{Tr(\mathcal{H}_{ze}^2)}{Tr(\mathcal{H}_{int}'^2)}(\alpha(t)-\gamma(t)) + \sum_{\substack{n=p,\\ d,c}} W_{crn} \frac{Tr(\mathcal{H}_{zn}^2)}{Tr(\mathcal{H}_{int}'^2)}(\beta_n(t)-\gamma(t))$$

$$- \frac{1}{T_{int}}(\gamma(t)-\gamma_L) \quad , \qquad \text{(IV.20b)}$$

$$\frac{d\beta_p(t)}{dt} = -W_p\beta_p(t) - W_{crp}(\beta_p(t)-\gamma(t)) - 1/T_{1p}(\beta_p(t)-\gamma_L) \quad , \qquad \text{(IV.20c)}$$

$$\frac{d\beta_d(t)}{dt} = -W_d\beta_d(t) - W_{crd}(\beta_d(t)-\gamma(t)) - 1/T_{1d}(\beta_d(t)-\gamma_L) \quad , \qquad \text{(IV.20d)}$$

$$\frac{d\beta_c(t)}{dt} = -W_c\beta_c(t) - W_{crc}(\beta_c(t)-\gamma(t)) - 1/T_{1c}(\beta_c(t)-\gamma_L) \quad . \qquad \text{(IV.20e)}$$

Sie enthalten die partiellen Beiträge der Änderungen der inversen Spintemperaturen auf Grund der Elektronenspinübergangsrate W_e, der Kernspinübergangsraten W_p, W_d und W_c sowie der Kern-Elektronkreuzrelaxationsraten W_{crp}, W_{crd} und W_{crc}. Außerdem sind die Spingitterrelaxationsbeiträge jedes Systems berücksichtigt.

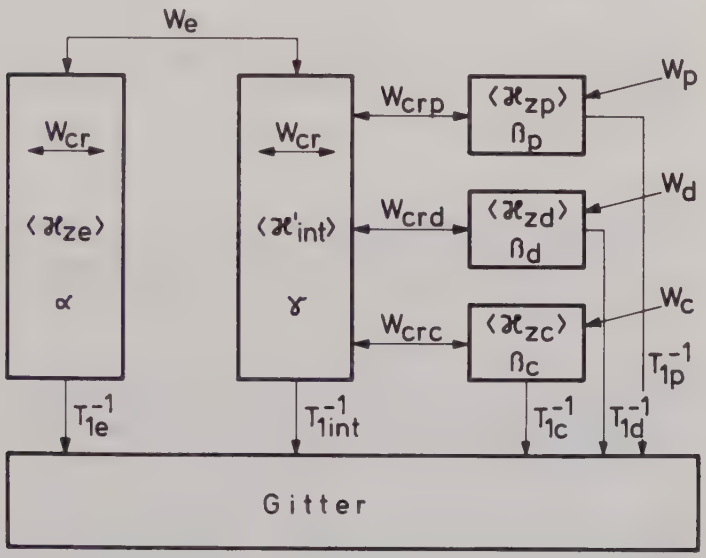


Abb. 18: Energiereservoirschema und Energieaustauschraten des Systems $C_2D_4(COOH)_2$ mit eingebauten paramagnetischen Zentren $COOH\ CD_2\ CD\ COOH$ unter der Annahme von Kern-Elektronkreuzrelaxationsraten als ausschließliche Polarisationsursache

Die Quotienten aus den Wärmekapazitäten in der Ratengleichung des Interaktionssystems ergeben sich aus der Nebenbedingung der Energieerhaltung

$$d/dt\ Tr\{\rho_1(t)\mathcal{H}\} = 0\ , \qquad \text{(IV.21)}$$

die auch unter Einfluß der Störungen erfüllt werden muß.

So transportiert z.B. die Rate W_e Energie zwischen dem Elektronenzeeman- und dem Interaktionssystem (in Abb. 18 durch einen Verbindungspfeil dargestellt) und ändert deren Energieerwartungswerte um die entgegengesetzt gleichen Beträge. Auf Grund der unterschiedlichen Wärmekapazitäten beider Systeme sind die entsprechenden Änderungen der inversen Spintemperaturen dann verschieden um den Gewichtsfaktor, gebildet aus dem Quotienten der Wärmekapazitäten. Analog sind die partiellen Beiträge auf Grund der Kern-Elektronenkreuzrelaxationen mit den Quotienten aus den Wärmekapazitäten der Kernzeemansysteme und des Interaktionssystems gewichtet.

Die Rate W_e hat die Tendenz, die inverse Spintemperatur $\gamma(t)$ an die im rotierenden System um den Faktor ω_e/Δ gegenüber dem Laborsystem erhöhten inversen Spintemperatur $\alpha(t)$ anzugleichen und so das Interaktionssystem in Abhängigkeit von Δ und der Übergangsrate W_e abzukühlen.

Die Raten W_{crp}, W_{crd} und W_{crc} gleichen ihrerseits die inversen Kernzeemantemperaturen $\beta_p(t)$, $\beta_d(t)$ und $\beta_c(t)$ an die inverse Spintemperatur $\gamma(t)$ an.

Die Beiträge der induzierten Kernspinübergangsraten W_p, W_d und W_c sind für den Spezialfall resonanter NMR-Einstrahlung berücksichtigt. Dieser Fall erlaubt die Vernachlässigung der Kerndipolwechselwirkungen als Energiereservoirs.

Die Ratengleichungen sind daher geeignet zur Beschreibung von Kernzeemanpolarisationen bzw. der Messung von EPR-verstärkten NMR-Amplituden und zur Beschreibung von Distant-ENDOR-Signalamplituden. Sie sind dagegen nicht geeignet für quantitative Linienformuntersuchungen.

Für diesen Fall müßten zusätzlich die Kerndipolenergiereservoirs berücksichtigt und daher das Ratengleichungssystem (IV.20) um drei Gleichungen erweitert werden.

Als entscheidendes Merkmal des durch die Ratengleichungen beschriebenen und in Abb. 16 dargestellten DNP- und Distant-ENDOR-Modells ist die Funktion des Interaktionssystems zu nennen, das mit den Raten W_{crp}, W_{crd} und W_{crc} das Bindeglied für den Energietransport zwischen Kern- und Elektronenspins bildet. Alle DNP- und Distant-ENDOR-Effekte sind ausschließlich über diesen Pfad vermittelt.

Der Unterschied zu dem von Wenckebach /9,10/ vorgeschlagenen Modell liegt darin, daß für die Kernspins separate Energiereservoirs definiert werden, die über endliche Relaxationsraten W_{crn} mit dem Interaktionssystem in Energieaustausch stehen.

IV.3. Diskussion des DNP-Enhancements und der Hypothese einer gleichen Spintemperatur für die ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Kernspins

Im stationären DNP-Experiment mißt man die NMR-Amplitude A_{MW} des EPR-verstärkten Signals und vergleicht sie mit der ungestörten NMR-Amplitude A_o. Wegen der Proportionalität der Resonanzamplitude des NMR-Signals zur inversen Kernzeemantemperatur ist das DNP-Enhancement dann definiert durch

$$E_n = \beta_{nMW}/\beta_{no} = A_{MW}/A_o \,. \qquad \text{(IV.22)}$$

Darin sind β_{nMW} und $\beta_{no} = \gamma_L$ die EPR-verstärkte und die ungestörte inverse Kernzeemantemperatur. Der Index n steht für p, d. und c.

Die Enhancementfaktoren der inversen Temperaturen zweier mit n_1 und n_2 indizierter Kernzeemansysteme sind wegen des gleichen ungestörten Wertes $\beta_{n10} = \beta_{n20} = \gamma_L$ bei gleicher Mikrowellenleistung gegeben durch

$$E_{n1}/E_{n2} = \beta_{n1MW}/\beta_{n2MW} \,. \qquad \text{(IV.23)}$$

Die theoretische Berechnung der EPR-verstärkten inversen Kernzeemantemperaturen mit Hilfe der stationären Lösungen des Gleichungssystems (IV.20) reduziert sich bei konstanter Mikrowellenleistung auf die Berechnung der inversen Kernzeemantemperaturen als Funktion der inversen Interaktionstemperatur γ_{MW} aus den Gleichungen (IV.20c), (IV.20d) und (IV.20e).

Ohne Berücksichtigung der Radiofrequenzterme $W_n\beta_n(t)$ erhält man für die stationären Lösungen

$$\beta_{pMW} = \frac{S_{crp}\gamma_{MW} + \gamma_L}{S_{crp} + 1} \quad , \tag{IV.24a}$$

$$\beta_{dMW} = \frac{S_{crd}\gamma_{MW} + \gamma_L}{S_{crd} + 1} \quad , \tag{IV.24b}$$

und

$$\beta_{cMW} = \frac{S_{crc}\gamma_{MW} + \gamma_L}{S_{crc} + 1} \quad . \tag{IV.24c}$$

Darin ist der Sättigungsparameter der Kern-Elektronkreuzrelaxationen definiert als

$$S_{crn} = W_{crn} \cdot T_{1n} \quad . \tag{IV.25}$$

Die Vernachlässigung der Kernspinübergangsrate W_n ist erlaubt, weil sich der Enhancementfaktor E_n unabhängig vom Sättigungsparameter $S_n = W_n \cdot T_{1n}$ berechnet als

$$E_n = \frac{\beta_{nMWRF}}{\beta_{nRF}} = \frac{\dfrac{S_{crn}E_{int} + 1}{S_{crn} + S_n + 1}\gamma_L}{\dfrac{S_{crn} + 1}{S_{crn} + S_n + 1}\gamma_L} = \frac{S_{crn}E_{int} + 1}{S_{crn} + 1} = \frac{\beta_{nMW}}{\gamma_L} \tag{IV.26}$$

und daher das mikrowellenverstärkte Enhancement der inversen Kernzeemantemperatur gegenüber der inversen Gittertemperatur γ_L angibt, wenn S_n konstant gehalten wird.

Darin ist $E_{int} = \gamma_{MW}/\gamma_L$ als EPR-induziertes Enhancement der inversen Spintemperatur des Interaktionssystems definiert.

Die Lösungen (IV.24) sind in Abb. 19 als Funktion des Sättigungsparameters S_{crn} der Kern-Elektronkreuzrelaxationen unter der Annahme einer Abkühlung des Interaktionssystems um den Faktor $E_{int} = 10$ dargestellt.

Für Sättigungsparameter $S_{crn} > 10$ nehmen die inversen Kernzeemantemperaturen gleiche Werte an und die in der Literatur als Hypothese einer gemeinsamen Kernspintemperatur /20,22,56/ diskutierte Beziehung

$$\beta_p = \beta_d = \beta_c \quad . \tag{IV.27}$$

gilt unabhängig von den Sättigungsparametern S_{crn}.

Im Bereich $S_{crn} < 10$ gilt diese Hypothese nur unter der weitergehenden Bedingung

$$S_{crp} = S_{crd} = S_{crc} \quad . \tag{IV.28}$$

Die Beziehung (IV.27) kann zur Abgrenzung der durch Kern-Elektronkreuzrelaxation erzeugten Kernspinpolarisation gegenüber den durch die verbotenen Übergangsraten $W^{\pm}$ induzierten DNP-Effekten herangezogen werden.

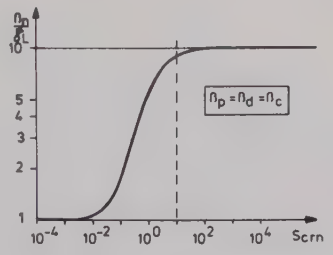


Abb. 19: Inverse Kernzeemantemperaturen β_n (mit n = p, d und c) als Funktion der Sättigungsparameter S_{crn} der Kern-Elektronenkreuzrelaxationen

In Abb. 20 ist die inverse Protonenzeemantemperatur β_p als Funktion der inversen Spintemperaturen β_d und β_c für verschiedene Polarisationseffekte aufgetragen.

Im Fall dominierender Kern-Elektronkreuzrelaxationen ergibt sich unabhängig von der EPR-Position $\Delta = \omega_e - \omega_{MW}$ eine Gerade mit der Steigung 1.

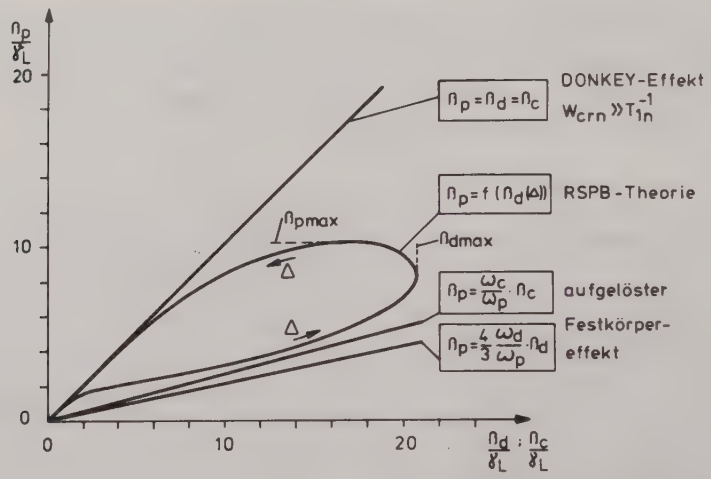


Abb. 20: Inverse Kernzeemantemperatur β_p als Funktion der Kernzeemantemperaturen β_d und β_c zur gegenseitigen Abgrenzung verschiedener Polarisationseffekte

Aus den EPR-induzierten DNP-Signalamplituden im Fall des aufgelösten Festkörpereffekts ergeben sich die Geraden

$$\beta_p = \frac{4}{3} (\omega_d/\omega_p) \beta_d \qquad \text{(IV.29)}$$

und

$$\beta_p = (\omega_c/\omega_p) \beta_c \qquad \text{(IV.30)}$$

für die Abhängigkeit der inversen Zeemantemperatur der Protonen von der inversen Temperatur der Deuteronen und ^{13}C-Kerne.

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Beispiel $C_2D_4(COOH)_2$ + COOH CD_2 $\dot{C}$D COOH ist das EPR-Spektrum nicht aufgelöst und die Beschreibung von $W^{\pm}$-induzierten Polarisationseffekten geschieht sinnvoll mit einem bei Abragam und Borghini /54/ beschriebenen Modell (genannt RSPB-Theorie nach Redfield /83/, Solomon /22/, Provotorov /64/ und Borghini /21/). In der RSPB-Theorie wird das Interaktionsreservoir in der oben beschriebenen Art definiert. Als Energiereservoirkopplung bzw. Polarisationspfad werden dagegen nur die verbotenen induzierten Raten $W^{\pm}$ zugelassen.

Auf der Grundlage des von Theobald /89/ für die RSPB-Theorie vollständig berechneten Ratengleichungssystems läßt sich die Funktion $\beta_p = f(\beta_n(\Delta))$ in Abhängigkeit von der Resonanzablage $\Delta = \omega_e - \omega_{MW}$ für konstante Mikrowellenleistung berechnen.

Unter Zugrundelegung der Parameter ω_{int} = 100MHz, T_{1e}/T_{1int} = 1 und $W^{\pm}T_{1n} = 10^3$ ergibt sich für die Funktion $\beta_p = f(\beta_d(\Delta))$ die in Abb. 18 zwischen den Geraden eingezeichnete Kurve. Für $\Delta \simeq 0$ und am EPR-Spektrenrand haben demnach die inversen Spintemperaturen gleiche Werte, während sie im Bereich der bei unterschiedlichen EPR-Positionen auftretenden Maximalwerte β_{pmax} und β_{dmax} um den Faktor 2 bis 3 verschiedene Werte annehmen.

Die Abgrenzung der ausschließlich auf Kern-Elektronkreuzrelaxationen beruhenden DNP-Effekte von den $W^{\pm}$-induzierten DNP-Effekten ist somit eindeutig und erfolgt mit einem einfachen DNP-Experiment im Bereich maximaler Polarisation.

IV.4. Diskussion der Distant-ENDOR-Signalamplituden für die ^1H-, ^2H- und ^{13}C-Resonanzen

Distant-ENDOR ist gewissermaßen das inverse Experiment zur Methode der dynamischen Kernspinpolarisation. Es wird die, auf Grund der Kernspinübergangsrate W_n induzierte Änderung

der inversen Spintemperaturen α_{RF} und γ_{RF} relativ zu den inversen Temperaturen α_o und γ_o ohne Störung durch das RF-Feld beobachtet.

Das stationäre EPR-Signal unter Berücksichtigung der Elektronenzeeman- und Interaktionsenergie ist unter Zugrundelegung der Provotorov-Theorie /53/ gegeben durch

$$J_{st}(\Delta) = A(\Delta,\omega_e,N_e)\ (\alpha_{st} - \beta_{st}) \qquad (IV.31)$$

mit $A(\Delta,\omega_e,N_e)$ als Proportionalitätsfaktor. Daraus ergibt sich das in Prozent des ungestörten EPR-Signals gemessene Distant-ENDOR-Signal zu

$$\Delta J_{st} = ((J_{RFn}/J_o)-1)100 = (\frac{\alpha_{RFn}-\gamma_{RFn}}{\alpha_o - \gamma_o} - 1)100 \quad . \qquad (IV.32)$$

Darin sind α_{RF}, γ_{RF} und α_o, γ_o die stationären Lösungen des Gleichungssystems (IV.20) mit und ohne Einschaltung der induzierten Kernübergangsrate W_n.

Das in dieser Arbeit benutzte Lock-in-detektierte Signal läßt sich, wie bei Solomon /90/ und Goldman /73,91/ gezeigt, unter der Bedingung

$$(\gamma_e \cdot H_{MW})^2 << \omega_{int}\omega_m^2 T_{1e} \qquad (IV.33)$$

ebenfalls mit der Provotorov-Theorie behandeln. Darin ist ω_m die Feldmodulationsfrequenz. Nach Einsetzen typischer Werte für T_{1e} = 10s, ω_m = 1KHz und ω_{int} = 10MHz geht (IV.33) über in die anschaulichere Beziehung

$$\gamma_e H_{MW} << \omega_{int} = \gamma_e H_{L\ int} \quad . \qquad (Iv.34)$$

Demnach ist die Provotorov-Theorie für Lock-in-Detektion mit den speziell angenommenen Werten gültig, wenn die Mikrowellenstrahlungsfelder klein bleiben gegen die lokalen Felder des Interaktionssystems.

Für lock-in-detektierte Signale hat Goldman /91/ für den in dieser Arbeit relevanten Bereich geringer Modulationssättigung /83/ ($W_e << \omega_m$) die Proportionalität

$$J \propto A_1(\alpha - \gamma) - A_2\gamma \qquad \text{(IV.35)}$$

berechnet. Daraus berechnet sich für das lock-in-detektierte Distant-ENDOR-Signal

$$\Delta J_n = ((J_{RFn}/J_o)-1)100 = \left(\frac{A_1(\alpha_{RFn}-\gamma_{RFn})-A_2\gamma_{RFn}}{A_1(\alpha_o-\gamma_o)-A_2\gamma_o} - 1\right)100. \qquad \text{(IV.36)}$$

Die experimentellen Konstanten A_1 und A_2 sind definiert durch

$$A_1 = dg(\Delta)/d\Delta \quad \text{und} \quad A_2 = g(\Delta)/\Delta \ ,$$

worin $g(\Delta)$ die Linienformfunktion des EPR-Signals ist.

Das unterschiedliche Verhalten des stationären im Vergleich zum lock-in-detektierten Signal ist qualitativ in Abb. 21 dargestellt.Das stationäre Distant-ENDOR-Signal ist immer positiv, während beim Lock-in-Nachweis für Mikrowellensättigungsparameter $S_e \approx 1$ positive und für $S_e > 10$ negative Signale auftreten.

Das ist erklärbar mit dem unterschiedlichen Verhalten der Summanden $A_1(\alpha_{RFn} - \gamma_{RFn})$ und $A_2\gamma_{RFn}$ im Lock-in-Signal. Der erste Summand liefert positive Beiträge und dominiert bei Sättigungswerten $S_e \approx 1$, während der zweite Summand negative Beiträge liefert und bei Sättigungswerten $S_e > 10$ überwiegt. Für $S_e \approx 10^3$ reduziert sich die Gleichung (IV.36) auf

$$\Delta J_n = ((\gamma_{RFn}/\gamma_o) - 1)100 \ . \qquad \text{(IV.37)}$$

und die Kenntnis der experimentellen Konstanten A_1 und A_2 wird überflüssig.

Die bisher aus der Literatur bekannten Distant-ENDOR -Experimente entsprechen den in Abb. 21 dargestellten Verhältnissen. Negative Distant-ENDOR-Signale wurden nur mit dem Lock-in-Verfahren beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an einigen Distant-ENDOR-Proben der Vorzeichenwechsel im lock-in-detektierten Signal bei niedrigen Mikrowellenleistungen beobachtet.

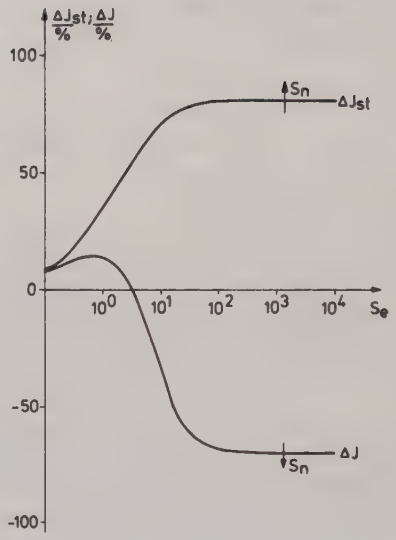


Abb. 21: Das stationäre und das lock-in-detektierte Distant-ENDOR-Signal ΔJ_{st} und ΔJ als Funktion des Sättigungsparameters S_e

Die aus den Lösungen des Gleichungssystems (IV.20) mit Gleichung (IV.36) berechneten Distant-ENDOR-Signalamplituden für ^1H-, ^2H- und ^{13}C-Resonanzen des Systems $C_2D_4(COOH)_2$ + COOH CD_2 CD COOH sind in Abb. 22 als Funktion des Sättigungsparameters S_n für einen Mikrowellensättigungsparameter $S_e = 10^3$ in doppelt logarithmischer Auftragung dargestellt. Es sind dabei die willkürlichen Annahmen

$$T_{1p}^{-1} = T_{1d}^{-1} = T_{1c}^{-1} \qquad \text{(IV.38a)}$$

und

$$W_{crp} = W_{crd} = W_{crc} \qquad \text{(IV.38b)}$$

gemacht.

Die Funktionen $\Delta J_n = f(S_n)$ lassen sich besonders einfach in den beiden Extrembereichen $W_n << W_{crn}$ und $W_n >> W_{crn}$ diskutieren.

Im Bereich kleiner Kernspinsättigungsparameter bzw. $W_n << W_{crn}$ ist ΔJ_n proportional zu S_n und hat eine Steigung, die bestimmt wird durch die Wärmekapazität des Kernzeemansystems $Tr(\mathcal{H}_{zn}^2)$, die Kernspingitterrelaxationsrate T_{1n}^{-1} und die Kern-Elektronkreuzrelaxationsrate W_{crn}.

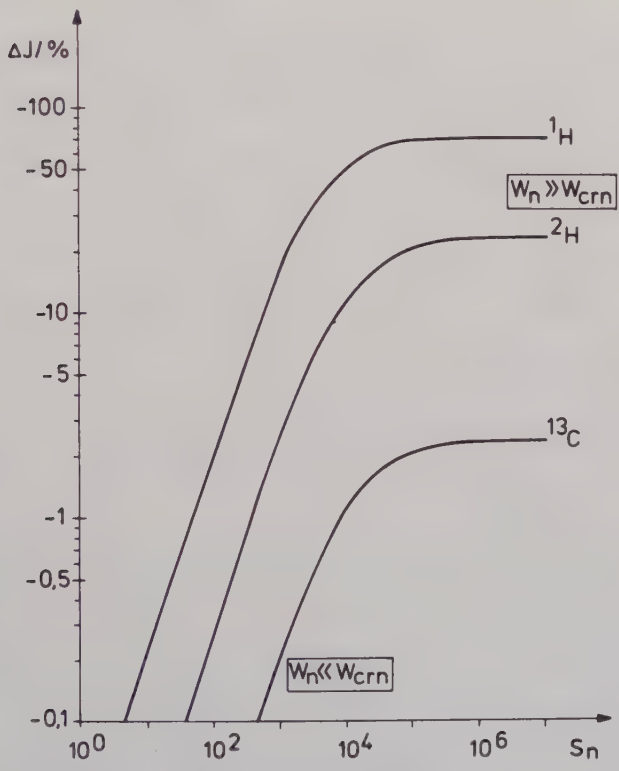


Abb. 22: Distant-ENDOR-Signalamplituden, berechnet mit Gl.(IV.36) für ^1H -^2H- und ^{13}C-Resonanzen des Systems $C_2D_4(COOH)_2$ + COOH CD_2 CD COOH in Abhängigkeit vom Kernspingittersättigungsparameter $S_n = W_n T_{1n}$

Das Verhältnis der Signale zweier mit n_1 und n_2 indizierten Kernspinsorten ist in diesem linearen Bereich bestimmt durch

$$\frac{\Delta J_{n1}}{\Delta J_{n2}} = \frac{Tr(\mathcal{H}^2_{zn1})}{Tr(\mathcal{H}^2_{zn2})} \quad \frac{T^{-1}_{1n1} S^{-1}_{crn1}}{T^{-1}_{1n2} S^{-1}_{crn2}} \quad \frac{S_{n1}}{S_{n2}} \quad . \tag{IV.39}$$

Unter der Annahme (IV.38) ist $\Delta J_{n1}/\Delta J_{n2}$ bei gleichem Kernspinsättigungsparameter gleich dem Verhältnis der Wärmekapazitäten der beiden Kernzeemansysteme.

Im Bereich $W_n >> W_{crn}$ wird ΔJ_n unabhängig vom Sättigungsparameter S_n und nimmt den konstanten u.a. durch die Stärke der Kern-Elektronkreuzrelaxationen begrenzten Wert ΔJ_{nmax} an. Das Verhältnis der maximalen Signale zweier Kernspinsorten ist dann

$$\frac{\Delta J_{n1max}}{\Delta J_{n2max}} = \frac{Tr(\mathcal{H}^2_{zn1})}{Tr(\mathcal{H}^2_{zn2})} \quad \frac{T^{-1}_{1n1} S_{crn1}}{T^{-1}_{1n2} S_{crn2}} \quad \left(\frac{f_{n1} B_{n1} + T_{1e}/T_{1int}}{f_{n2} B_{n2} + T_{1e}/T_{1int}}\right) . \tag{IV.40}$$

Darin sind die Definitionen

$$f_n = S_{crn}(T_{1e}/T_{1p})(N_p/N_e) \tag{IV.41}$$

und

$$B_n = \omega_n^2/\omega_{int}^2 \tag{IV.42}$$

benutzt. Unter der Annahme (IV.38) und für $f_n B_n << T_{1e}/T_{1int}$ geht (IV.40) über in

$$\Delta J_{n1max}/\Delta J_{n2max} = Tr(\mathcal{H}^2_{zn1})/Tr(\mathcal{H}^2_{zn2}) \quad . \tag{IV.43}$$

Die Gleichungen (IV.39) und (IV.40) liefern mit den Anpaßparametern S_{crn} und T_{1n} quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der Distant-ENDOR-Signale vom gyromagnetischen Verhältnis γ_n und der Konzentration der Kernspins C_n sowie über die Stärke der Kern-Elektronkreuzrelaxationen W_{crn} und der Kernspingitterrelaxationen T^{-1}_{1n}.

V. Statische Wechselwirkungskonstanten und molekulare Strukturgrößen

Bei den in Abb. 13 dargestellten partiell deuterierten Bernsteinsäuremolekülen sind über die Messung der Distant-ENDOR-Resonanzenergien die folgenden Wechselwirkungen prinzipiell zugänglich:

- die Quadrupolwechselwirkung der Deuteriumkerne mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) der Umgebung,

- die intramolekulare Dipolwechselwirkung zwischen den Protonen im CH_2-Fragment,

- die intermolekulare Dipolwechselwirkung zwischen den Protonen H_3 und H'_3 der benachbarten intermolekularen Wasserstoffbrücken (s. Abb. 9),

- die Dipolwechselwirkung zwischen den Protonen und dem ^{13}C-Kern im ^{13}C-H_2-Fragment.

Im folgenden werden die Tensoren der erwähnten Wechselwirkungen beschrieben und die daraus folgenden molekularen Strukturgrößen zusammengefaßt.

V.1. Der Quadrupolhyperfeintensor des Deuteriums

Bei Wahl des molekülfesten Koordinatensystems X, Y, Z in Richtung der Hauptachsen des Feldgradiententensors $\hat{V}_{ij}$ mit den Hauptwerten V_{XX}, V_{YY} und V_{ZZ} gilt für den Quadrupolhamiltonoperator /92,93/

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \{3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + \eta/2 \cdot (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)\} \cdot \qquad (V.1)$$

Darin sind

$$eq = V_{ZZ} \tag{v.2}$$

der betragsmäßig größte Hauptwert und

$$\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ} \tag{V.3}$$

der Asymmetrieparameter des Feldgradiententensors. Q ist das Kernquadrupolmoment und $\hat{I}$ der Kernspinoperator.

Im äußeren Feld $H_o \approx 3000$ Oe ist die Zeemanenergie des Deuteriumkerns groß gegen die Quadrupolenergie und im Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{zd} + \mathcal{H}_{Qd} \tag{V.4}$$

kann der Quadrupolterm $\mathcal{H}_{Qd}$ als Störung zum Zeemanterm behandelt werden.

Im Fall einkristalliner Gitteranordnung und nur einer Kopplung erhält man dann in 1. Ordnung die symmetrisch zur Deuteriumzeemanfrequenz ν_d quadrupolaufgespaltenen Resonanzlinien bei den Frequenzen ν_1 und ν_2 (s.Abb. 23) im Frequenzabstand

$$\Delta\nu_Q = \frac{3}{2}(eQ/h)(V_{ZZ}\cos^2\theta + V_{XX}\sin^2\theta\cos^2\phi + V_{YY}\sin^2\theta\sin^2\phi) \tag{V.5}$$

oder

$$\Delta\nu_Q = \frac{3}{4}(e^2qQ/h)((3\cos^2\theta - 1) - \eta\sin^2\theta\cos^2\phi) \quad . \tag{V.6}$$

Darin sind θ und ϕ die zunächst unbekannten Polar- und Azimutwinkel des Vektors des statischen Feldes im Koordinatensystem X, Y, Z. Die Klammer in Gl. (V.5) ist die Projektion des Feldgradiententensors V_{H_o} in Richtung des Feldes H_o.

Bei Wahl des kristallfesten Koordinatensystems x, y, z nach Abb. 5 ist die Richtung von H_o immer senkrecht zu einer der drei Koordinatenachsen und kann daher entweder allein mit dem bekannten Polarwinkel ϑ oder dem Azimutwinkel φ beschrieben werden. Dagegen ist der Tensor des Feldgradienten im allgemeinen nicht mehr diagonal und hat die Form:

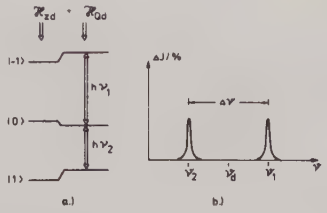


Abb. 23: Quadrupolaufspaltung des Deuteriums
a) Energieniveauschema und Übergangsfrequenzen
b) Distant-ENDOR-Spektrum

$$\hat{V}_{ij} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} . \qquad (V.7)$$

Seine Projektion in Richtung des äußeren Feldes H_o ist gegeben durch das Produkt:

$$V_{H_o} = (l_x\ l_y\ l_z)_{H_o} \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{pmatrix}_{H_o} . \qquad)V.8)$$

Darin sind l_x, l_y, l_z die Komponenten des Richtungskosinus des Feldes H_o.

Mit Hilfe der Richtungskosinus für die drei orthogonalen Rotationen um die Achsen x, y und z nach Abb. 5

$$l_{H_{ox}} = (0, \sin\vartheta, \cos\vartheta), \qquad (V.9a)$$

$$l_{H_{oy}} = (\sin\vartheta, 0, \cos\vartheta), \qquad (V.9b)$$

und $$l_{H_{oz}} = (\cos\varphi, \sin\varphi, 0) \qquad (V.9c)$$

und mit Hilfe der Gleichung (V.8) erhält man für die Frequenzabstände der Resonanzenergien die drei unabhängigen Beziehungen:

$$\Delta\nu_{Qx}=3/2(eQ/h)(V_{zz}\cos^2\vartheta + V_{yy}\sin^2\vartheta + 2V_{zy}\cos\vartheta\sin\vartheta), \qquad (V.10a)$$

$$\Delta\nu_{Qy}=3/2(eQ/h)(V_{zz}\cos^2\vartheta + V_{xx}\sin^2\vartheta + 2V_{zx}\cos\vartheta\sin\vartheta) \text{ und} \qquad (V.10b)$$

$$\Delta\nu_{Qz}=3/2(eQ/h)(V_{xx}\cos^2\varphi + V_{yy}\sin^2\varphi + V_{xy}\cos\varphi\sin\varphi). \qquad (V.10c)$$

Die Gleichungen (V.10) liefern die Frequenzabstände der Resonanzlinien ν_1 und ν_2 bei Drehung um die kristallfesten Achsen x, y und z in Abhängigkeit vom Drehwinkel ϑ bzw. φ. Sie entsprechen zueinander senkrechten Schnitten eines Ellipsoids und liefern sämtliche Tensorelemente des Feldgradiententensors. Durch eine anschließende Hauptachsentransformation erhält man schließlich die gesuchten Hauptwerte V_{XX}, V_{YY} und V_{ZZ} sowie deren Richtungskosinus l_{Vx}, l_{Vy} und l_{Vz} im Koordinatensystem x, y, z.

V.2. Der Dipolkopplungstensor

Die dipolare Wechselwirkung zwischen einem Paar von Kernspins I_1 und I_2 ist gegeben durch den Operator /94/

$$\mathcal{H}_{12} = (\gamma_1\gamma_2\hbar^2/r_{12}^3)\left(\hat{I}_1\hat{I}_2 - 3\,\frac{(\hat{I}_1\hat{r})(\hat{I}_2\hat{r})}{r_{12}^2}\right), \qquad (V.11)$$

welcher nach der van Vleckschen Notation /14/ aufgeteilt werden kann in säkulare und nichtsäkulare Anteile. Bei den molekularen Protonenabständen in der Größenordnung von einigen Ångström ist die Dipolenergie klein gegen die Zeemanenergie, und zur Beschreibung der Energiewerte genügt der säkulare Anteil des Operators $\mathcal{H}_{12}$.

Für ein wechselwirkendes Protonenpaar hat der Säkularterm die Form eines Summanden in Gl.(III.25), wenn S durch I ersetzt wird. Daraus ergibt sich als Frequenzabstand der beiden dipolaufgespaltenen Resonanzlinien

$$\Delta\nu_{D\ p\text{-}p} = 3/2(\gamma_p^2\hbar^2/h)(1-3\cos^2\theta)r_{12}^{-3} \quad . \qquad (V.12)$$

Für ein Kernspinpaar nichtidentischer Spins, z.B. ^{13}C - ^{1}H, entfällt der flip-flop-Term im Säkularanteil und der Resonanzlinienabstand ist für diesen Fall gegeben durch

$$\Delta\nu_{D\ d\text{-}c} = 3/4(\gamma_p\gamma_c\hbar^2/h)(1-3\cos^2\theta)r_{12}^{-3} \quad . \qquad (V.13)$$

Wegen der Achsialsymmetrie des Dipoltensors erscheint in den Gleichungen (V.12) und (v.13) nur der Polarwinkel θ zwischen dem Vektor H_o und der Richtung des größten Hauptwertes. Dieser ergibt sich für $\theta = 0$ zu $D_{ZZ} = -3(\gamma_p^2\hbar^2/h)r_{12}^{-3}$. Die dazu senkrechten Hauptwerte ergeben sich unter der Bedingung $\theta = 90$ zu $D_{XX} = D_{YY} = 3/2(\gamma_p^2\hbar^2/h)r_{12}^{-3}$.†

Analog zu Abschnitt zwei erhält man die Tensorelemente im xyz-Koordinatensystem durch die 3 orthogonalen Rotationen nach Abb. 5 und die Hauptwerte D_{XX}, D_{YY} und D_{ZZ} sowie deren Richtungskosinus nach einer Hauptachsentransformation.

V.3. Zusammenfassung der molekularen Strukturgrößen

Die wichtigste aus der Quadrupolwechselwirkung zu gewinnende molekulare Strukturgröße ist bei bekanntem Quadrupolmoment des Deuteriumkerns /95,96/ der Tensor des elektrischen Feldgradienten (EFG).

Im Falle des Deuteriums ist diese Meßgröße von besonderem Wert, weil kein Beitrag aus dem einzigen 1s-Elektron des Deuteriums zur Quadrupolkopplung geliefert wird, sondern die bindenden Nachbaratome mit ihren punktförmigen Kernladungen und Elektronenverteilungen die Kopplung bedingen.

†Dipolhauptwerte eines Protonenpaares

Aus diesem Grund ist die Quadrupolkonstante vielfach Ausgangspunkt für theoretische Berechnungen des elektrischen Feldgradienten bzw. der Überprüfung der für die Bindung zugrunde gelegten Orbitale /97...101/.

Die Deuteriumquadrupolkopplungskonstante in deuterierten Wasserstoffbrücken wurde von Chiba /102/ in einen halbempirischen Zusammenhang mit der Brückenlänge gebracht.

Zu dieser Thematik werden in der Dissertation von L. Mayas systematische Untersuchungen an Wasserstoffbrücken verschiedener Länge durchgeführt.

Eine geometrische Strukturgröße liefert der Richtungskosinus des Hauptwerts V_{ZZ}, der die Bindungsrichtung einer X-H-Bindung angibt und daher zur Aufklärung der geometrischen Molekülstruktur herangezogen werden kann.

Der Dipoltensor liefert auf Grund der allgemein gut bekannten gyromagnetischen Verhältnisse der Kerne den Kernabstand eines wechselwirkenden Kernspinpaares und dessen Verbindungsrichtung.

Durch Kombination der in Abschnitt V.1 und V.2 aufgeführten Meßgrößen erhält man für das Bernsteinsäuremolekül folgende geometrische Größen:

- Die Bindungslängen im H-C-H-Fragment,
- den Bindungswinkel im H-C-H-Fragment,
- die Position des Wasserstoffs bzw. Deuteriums in der intermolekularen O-D---O-Brücke.

VI. Auswertung der DNP- und Distant-ENDOR-Effekte an ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Kernen des Systems $C_2D_4(COOH)_2$ + COOH CD_2 CD COOH

In diesem Kapitel werden zunächst DNP-Experimente beschrieben, die aufklären sollen, welcher Energieaustauschpfad zwischen Kern- und Elektronenspins den Hauptbeitrag zur dynamischen Kernspinpolarisation liefert.

Aus dem Quotienten β_p/β_d der gemessenen inversen Zeemantemperaturen für Protonen und Deuteronen ergibt sich durch Vergleich mit den in Abb. 18 für die verschiedenen möglichen Polarisationsprozesse dargestellten Funktionen $\beta_p = f(\beta_d)$, daß bei 4,2K ausschließlich die Kern-Elektronkreuzrelaxationen Kernspinpolarisation erzeugen. Die Annahme einer gleichen Zeemantemperatur der beteiligten Kernspinsysteme Protonen, Deuteronen und ^{13}C-Kerne wird dadurch gestützt.

Außerdem werden Messungen von DNP-Signalen an Protonen bei 4,2K und 100K beschrieben. Die Berechnung der DNP-Effekte bei 4,2K erfolgt mit Hilfe der Lösungen des Gleichungssystems (IV.20), während für 100K als Polarisationsursache der unaufgelöste Festkörpereffekt /73/ benutzt wird.

Aufbauend auf diese Ergebnisse erfolgt die quantitative Auswertung der gemessenen Signalamplituden des in Abb. 2 dargestellten Distant-ENDOR-Spektrums des Systems $C_2D_4(COOH)_2$ an den Resonanzstellen ν_p, $2\nu_d$ und ν_c mit Hilfe der Lösungen des Gleichungssystems (IV.20) und Gleichung (IV.36). Ebenfalls im Rahmen des durch (IV.20) beschriebenen Distant-ENDOR-Modells erfolgt die Auswertung der relativen Intensitäten der Resonanzlinien symmetrisch zur Mittenfrequenz ν_d des quadrupolaufgespaltenen Deuteriumspektrums.

VI.1. Auswertung der DNP-Experimente

VI.1.1. DNP-Experimente zur Ermittlung des dominanten Polarisationspfades bei 4,2K

Vergleichende DNP-Experimente an mehreren Kernspinsystemen bieten nach der in Kapitel IV.3. geführten Argumentation eine experimentelle Methode, zwischen Kernspinpolarisationsprozessen auf Grund verbotener EPR-Übergänge $W^{\pm}$ und solchen auf Grund von Kern-Elektronkreuzrelaxationen zu unterscheiden. Die Unterscheidung wird besonders einfach, wenn einer der beiden Prozesse stark überwiegt.

Das in Kapitel IV dargestellte Distant-ENDOR-Modell setzt voraus, daß bei 4,2K die Kern-Elektronkreuzrelaxationen den Hauptbeitrag zur Kernspinpolarisation liefern und daher $W^{\pm}$-Prozesse vernachlässigt werden können.

Unter dieser Annahme erwartet man zwischen den inversen Spintemperaturen zweier beteiligter Kernspinsysteme den linearen Zusammenhang $\beta_{n1} = \beta_{n2}$.

Die Experimente zur Überprüfung dieses Zusammenhangs wurden mit dem im Blockschaltbild in Abb. 6 gezeigten Aufbau durchgeführt. Bei konstanter Mikrowellenleistung von etwa 10mW wurden an verschiedenen EPR-Positionen die Enhancementfaktoren von Protonen und Deuteronen gemessen.

In Abb. 24 sind die EPR-verstärkten NMR-Signale zu einer Tieffeldposition ($\Delta < 0$) und einer Hochfeldposition ($\Delta > 0$) im EPR-Spektrum sowie die unverstärkten stationären, lock-in-detektierten NMR-Signale für Protonen und Deuteronen gezeigt.

Für die Amplitude des Lock-in-Signals ergibt sich nach Goldman /91/

$$A = F(H_{RF}, \Delta_1)\beta_n \quad , \tag{VI.1}$$

worin $F(H_{RF}, \Delta_1)$ eine Funktion der RF-Feldstärke H_{RF} und der Modulationsamplitude Δ_1 ist.

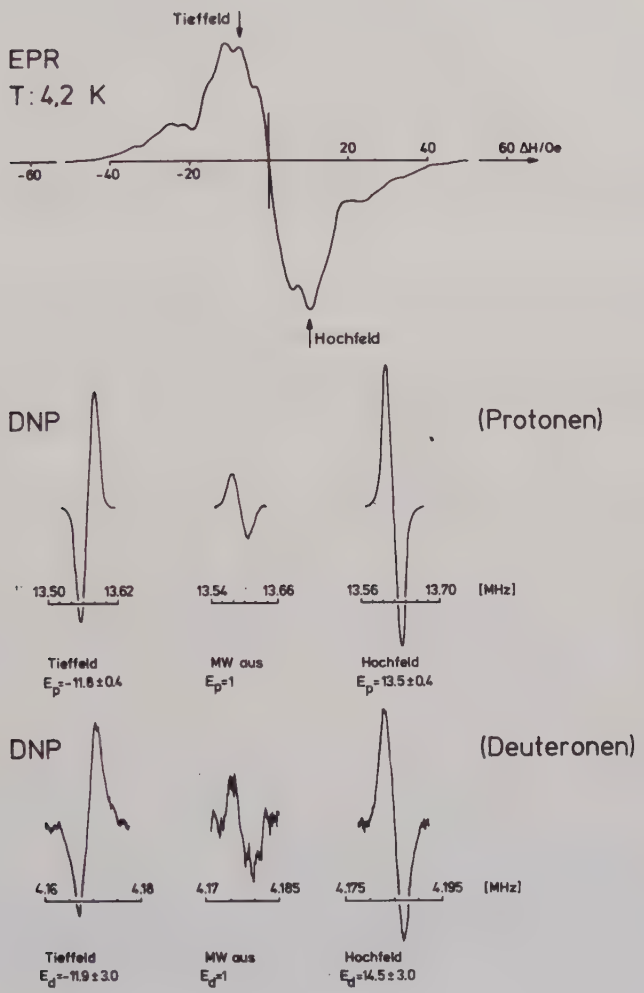


Abb. 24: EPR- und NMR-Spektren zum Vergleich des Enhancementfaktors E für Protonen und Deuteronen

Die Bestimmung des Enhancementfaktors $E_n = \beta_{nMW}/\beta_L$ aus dem Verhältnis der Amplituden des EPR-verstärkten und unverstärkten NMR-Signals ist dann richtig, wenn die Linienformen sowie die RF- und Modulationsamplituden in beiden Fällen die gleichen sind.

Ein Linienformvergleich bei konstanter Modulations- und RF-Amplitude ergab, daß diese Voraussetzung erfüllt ist.

Das entspricht dem theoretischen Ergebnis in Gleichung (IV.26), wonach die RF-induzierten NMR-Übergänge keinen Einfluß auf die Bestimmung des Enhancementfaktors haben, wenn die RF-Amplituden in den jeweiligen Ausdrücken für die EPR-verstärkte und unverstärkte inverse Spintemperatur β_{nMWRF} und β_{nRF} die gleichen sind.

Wegen des schmalen Sweepbereichs des DNP-Nachweiskanals von 30KHz bei der Nachweisfrequenz 4MHz erfolgte die Bestimmung des Deuteronenenhancements an dem in zweiter störungstheoretischer Ordnung möglichen isotropen $\Delta m = 2$-Übergang zwischen den Deuteronenspinzuständen $|+1\rangle$ und $|-1\rangle$, der mit einer Linienbreite von etwa 4KHz an der Resonanzstelle $2\nu_d \approx 4{,}1$MHz auftritt.

Das Lock-in-Signal des $\Delta m = 2$-Übergangs hat die Form von Gl. (VI.1) und unterscheidet sich vom $\Delta m = 1$-Signal nur in der Funktion $F(H_{RF}, \Delta_1)$. Das Amplitudenverhältnis aus dem verstärkten und dem unverstärkten Signal liefert daher in beiden Fällen den Enhancementfaktor $E_d = \beta_{dMW}/\beta_L$, welcher den Grad der EPR-induzierten Abkühlung der Deuteronentemperatur gegenüber der Gittertemperatur angibt.

Die aus den NMR-Spektren in Abb. 24 ermittelten Enhancementfaktoren sind jeweils unter das betreffende Resonanzsignal geschrieben. An den Hoch- und Tieffeldpositionen ergeben sich innerhalb des Meßfehlers jeweils gleiche Enhancementfaktoren für Protonen und Deuteronen. Zusammen mit zwei weiteren Messun-

gen im Bereich maximaler Polarisation sind die aus Abb. 24 ermittelten inversen Spintemperaturen β_p als Funktion von β_d in Abb. 25 in Einheiten von β_L aufgetragen. Die experimentellen Werte sind in guter Deckung mit der theoretischen Geraden $\beta_p = \beta_d$, die sich unter der Voraussetzung ergibt, daß Kern-Elektronkreuzrelaxationen ausschließlich zur dynamischen Kernspinpolarisation beitragen.

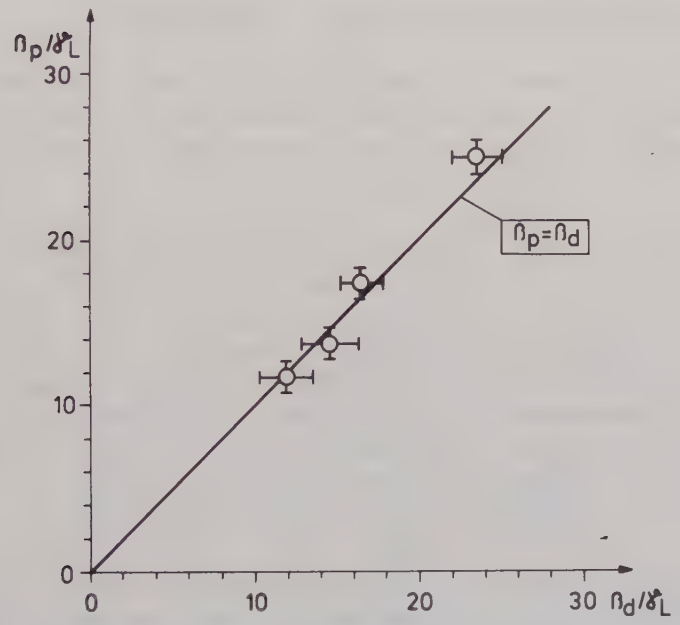


Abb. 25: Theoretische Gerade $\beta_p = \beta_d$ und Meßpunkte zur Hypothese einer gleichen Spintemperatur der Protonen und Deuteronen

Das gefundene Ergebnis beweist zumindest für Protonen und Deuteronen, daß die Kernzeemanenergiereservoirs über Kern-Elektronkreuzrelaxationen stark an das Energiereservoir des Interaktionssystems gekoppelt sind und daher mit einer für diese Kopplung charakteristischen Zeitkonstanten $W_{crn}^{-1} \ll T_{1n}$ die Temperatur des Interaktionssystems annehmen.

Da die Energiequantenüberlappung $\gamma_e H_{int} \geq \gamma_n H_o$ als Voraussetzung für Kern-Elektronkreuzrelaxationen für Protonen, Deuteronen und ^{13}C-Kerne gleichermaßen gewährleistet ist, kann auf Grund des Ergebnisses $\beta_p = \beta_d$ für ^{13}C-Kerne der gleiche Kopplungsmechanismus angenommen werden. Für die weiteren Auswertungen von DNP- und Distant-ENDOR-Messungen bei 4,2K wird daher das in Kapitel IV beschriebene Modell verwendet.

VI.1.2. DNP-Effekte an Protonen bei 4,2 und 100K

Bei der Untersuchung der DNP-Effekte an Protonen im System $C_2D_4(COOH)_2$ stellt man eine Temperaturabhängigkeit fest, die Hinweise auf die unterschiedlichen Polarisationsmechanismen bei 4,2 und 100K liefert.

Die in Abb. 26 und 27 dargestellten DNP-Spektren zeigen das Protonenenhancement als Funktion von der EPR-Position $\Delta = \omega_e - \omega_{MW}$ für die Temperaturen 4,2 und 100K. Ein qualitativer Vergleich der Spektren ergibt einerseits, daß die maximalen Enhancementfaktoren bei 100K um eine Größenordnung über den Maximalwerten bei 4,2K liegen. Andererseits mißt man bei 4,2K maximale Enhancementfaktoren an EPR-Positionen $\Delta_{max} \approx 70$MHz, an denen bei 100K kein meßbares Enhancement detektiert wird. Bei 100K erhält man für $\Delta_{max} \approx 20$MHz.

Die relativ große Breite der DNP-Spektren bei 4,2K ist ein Hinweis auf starke Kreuzrelaxationen zwischen den Elektronenspins und läßt sich im Rahmen des in Kapitel IV beschriebenen Modells anhand der Breite ω_{int} des Interaktionssystems und dessen Einfluß auf die DNP-Spektrenbreite erklären. Der geringere maximale Enhancementfaktor bei 4,2K gegenüber 100K ist, wie gezeigt werden soll, ebenfalls durch die Breite ω_{int} bedingt.

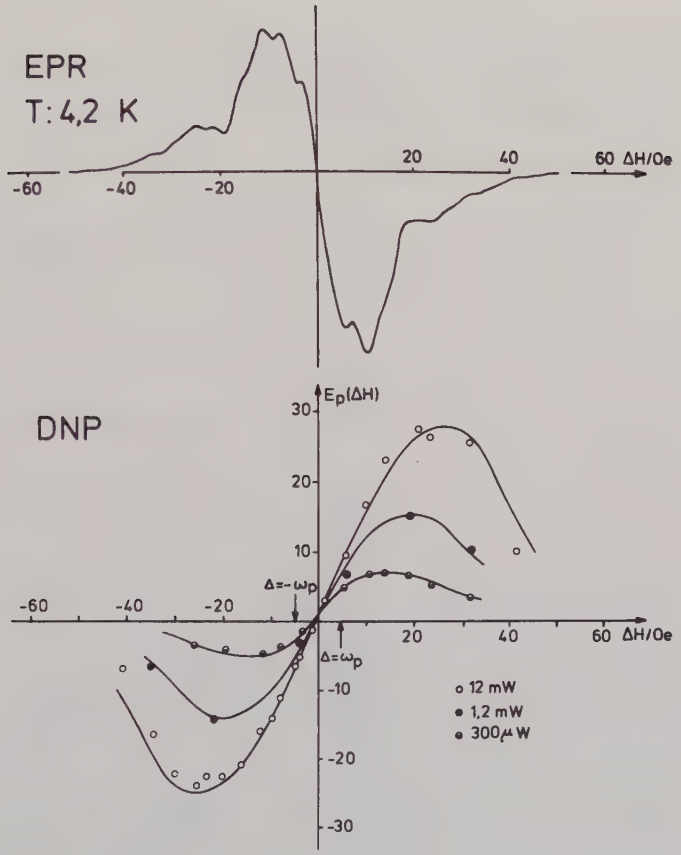


Abb. 26: EPR- und DNP-Spektrum $E_p(\Delta)$ für Protonen bei 4,2K, gemessen und mit Gleichung (VI.2) berechnet

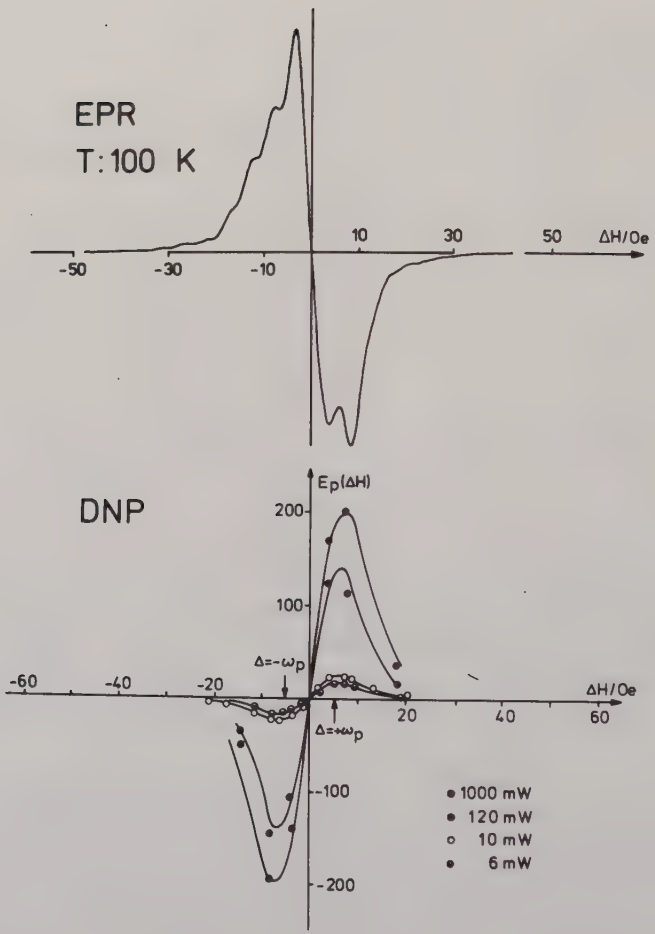


Abb. 27: EPR- und DNP-Spektrum $E_p(\Delta)$ für Protonen bei 100K, gemessen und mit Gleichung (VI.6) berechnet

Als stationäres Protonenenhancement erhält man aus Gleichung (IV.24a) nach Einsetzen der stationären Lösung für γ_{MW}

$$E_p(\Delta) = \beta_{pMW}(\Delta)/\gamma_L = \frac{T_{1e}/T'_1 + S_e(T_{1e}/T'_1 + \omega_e\Delta/\omega_{int}^2)}{T_{1e}/T'_1 + S_e(T_{1e}/T'_1 + \Delta^2/\omega_{int}^2)} \qquad \text{(VI.2)}$$

mit

$$T'^{-1}_1 = \sum_{n=p,d,c} \frac{S_{crn}}{S_{crn}+1} \frac{Tr(\mathcal{H}_{zn}^2)}{Tr(\mathcal{H}'^2_{int})} \cdot 1/T_{1n} + 1/T_{1int} \qquad \text{(VI.3)}$$

und

$$S_e = W_e \cdot T_{1e} = \pi\gamma_e^2 \cdot H_{MW}^2 \cdot g(\Delta) \cdot T_{1e} \cdot \qquad \text{(VI.4)}$$

Für große Sättigungswerte $S_e >> 1$ geht (VI.2) über in

$$E_p(\Delta) = \frac{\Delta\omega_e + (T_{1e}/T'_1)\omega_{int}^2}{\Delta^2 + (T_{1e}/T'_1)\omega_{int}^2} \cdot \qquad \text{(VI.5)}$$

Die Lage des Maximums im DNP-Spektrum $E_p(\Delta)$ ist für kleine Sättigungswerte S_e bestimmt durch die Linienform $g(\Delta)$. Für große Werte $S_e >> 1$ ergibt sich das Maximum aus Gleichung (VI.5) zu $\Delta_{max} = \sqrt{(T_{1e}/T'_1)}\omega_{int}$.

Außer der Breite des DNP-Spektrums bei großen Mikrowellenleistungen bestimmt der Parameter $(T_{1e}/T'_1)\omega_{int}^2$ auch den Maximalwert des Enhancements bei konstantem ω_e und Δ. Mit steigender Breite $\sqrt{(T_{1e}/T'_1)}\omega_{int}$ nimmt der Maximalwert des Enhancements ab.

Zur Anpassung der Meßwerte in Abb. 26 an die theoretische Funktion $E_p(\Delta)$ nach Gleichung (VI.2) wurde zunächst der feste bekannte Parameter ω_e = 8900MHz vorgegeben. Aus dem Sättigungswert des Enhancements an der Position Δ = 15MHz (Abb. 28, Kurve I) wurde mit Hilfe der Gleichung (VI.5) der Parameter $(T_{1e}/T'_1)\omega_{int}^2$ = 14040 MHz^2 bestimmt. Mit den

frei gewählten Parametern $T_{1e}/T'_1 = 3{,}9$ und $S_e = 0{,}92g(\Delta)$ wurde für $E_p(\Delta)$ bei 300µW Mikrowellenleistung gute Anpassung erzielt. Für die höheren Mikrowellenleistungswerte wurde S_e leistungsproportional verändert.

Die Linienformfunktion $g(\Delta)$ wurde graphisch aus dem integrierten EPR-Spektrum ermittelt und an der Stelle $\Delta = 0$ auf $g(0) = 1$ normiert.

Die Anpassung der Meßwerte an die theoretischen Kurven im untersuchten Leistungsbereich ist ausreichend und bestätigt die Verwendbarkeit des in Kapitel IV beschriebenen Modells für die Behandlung von Polarisationsvorgängen bei 4,2K.

Die Anpassung der DNP-Spektren bei 100K an die Funktion $E_p(\Delta)$ nach Gleichung (VI.2) wäre nur möglich mit dem Parameter $(T_{1e}/T'_1)\omega_{int}^2 \simeq 300\text{MHz}^2$ bzw. $\omega_{int} \simeq 17\text{MHz}$ bei $T_{1e}/T'_1 = 1$. Die theoretische Breite $\omega_{int} \simeq 60\text{MHz}$, welche etwa gleich der Breite des EPR-Spektrums ist, steht dazu allerdings in Widerspruch.

Die geringe DNP-Spektrenbreite bei 100K sowie die großen maximalen Enhancementfaktoren können als Hinweis darauf angesehen werden, daß das Interaktionssystem im Sinne des Gleichungssystems (IV.20) nicht definierbar ist, weil Kreuzrelaxationen im Elektronenspinsystem im Vergleich zur Spingitterrelaxation schwach sind.

Damit sind $W^{\pm}$-Prozesse als Beiträge zur Kernspinpolarisation nicht mehr vernachlässigbar sondern liefern unter Umständen den Hauptanteil.

Da eine quantitative Gewichtung der Polarisationsbeiträge aus Kern-Elektronkreuzrelaxationen und aus $W^{\pm}$-Prozessen anhand der vorhandenen Messungen nicht möglich ist, wird für die Spektren bei 100K der unaufgelöste Festkörpereffekt /73/

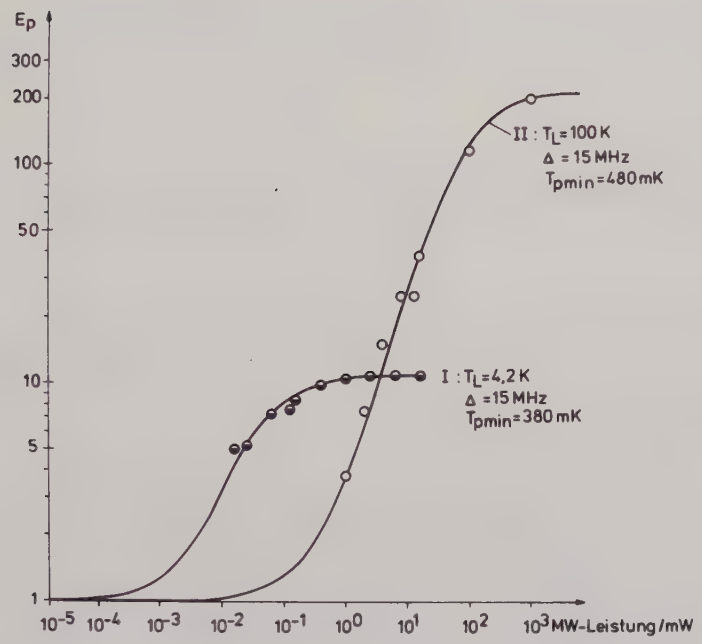


Abb. 28: Protonenenhancement E_p bei Δ = 15MHz als Funktion der Mikrowellenleistung bei 4,2 und 100K

als wahrscheinlichere Polarisationsursache angenommen und Kern-Elektronkreuzrelaxationsbeiträge werden vernachlässigt.

Aus dem bei Goldman /73/ angegebenen Gleichungssystem für den unaufgelösten Festkörpereffekt erhält man als stationäres Protonen-Enhancement

$$E_p = \beta_{pMW}/\beta_L = \frac{(1+S_e(\frac{T_{1e}}{T_{1D}}+\frac{\Delta^2}{\omega_L^2}))+f^{-1}\frac{\omega_e}{\omega_p}(W^+-W^-)T_{1e}+f^{-1}(W^++W^-)T_{1e}(1+S_e(\frac{T_{1e}}{T_{1D}}+\frac{\Delta\omega_e}{\omega_L^2}))}{(1+f^{-1}(W^++W^-)T_{1e})(1+S_e(T_{1e}/T_{1D}+\Delta^2/\omega_L^2))} \quad (VI.6)$$

Darin sind $f = N_p/N_e \cdot T_{1e}/T_{1peff}$ der "leakage"-Faktor, T_{1D} die Spingitterrelaxationszeit des Elektronendipolreservoirs und $\omega_L = \gamma H_L$ die lokale Frequenz der Elektronendipolwechselwirkungen, die die homogene EPR-Linienbreite bestimmt.

Für kleine Leistungen ist $E_p(\Delta)$ maximal bei $\Delta_{max} = \pm\omega_p$ und für große Leistungen bei $\Delta_{max} = \pm\sqrt{T_{1e}/T_{1D}} \cdot \omega_L$.

Wesentliche Unterschiede der Gleichung (VI.6) zur Gleichung (VI.2) sind einerseits die Lage des DNP-Maximums bei kleinen Mikrowellenleistungen und andererseits die Abhängigkeit des Enhancements vom "leakage"-Faktor /58/. Mit steigendem f nimmt E_p ab.

Zur Anpassung der Meßwerte in Abb. 27 an die Funktion $E_p(\Delta)$ nach Gleichung (VI.6) wurden die festen Parameter ω_e = 8900MHz und ω_p = 13,6MHz vorgegeben. Darüber hinaus wurde die Leckrate in der Kernspingitterrelaxation vernachlässigt ($f \ll 1$), so daß $T_{1peff} = T_{1p} = (1/\sigma)T_{1e}$ angenommen werden kann. Außerdem wurde $T_{1e}/T_{1D} = 1$ gesetzt.

Die Bestimmung des Parameters $(T_{1e}/T_{1D})\omega_L^2 = 420{,}25\text{MHz}^2$ erfolgte aus dem Sättigungswert des Enhancements in Kurve II in Abb. 28.

Die Linienformfunktionen $g(\Delta)$ und $g^{\pm}(\Delta)$ in den Übergangsraten $W_e = \pi\gamma_e^2 H_{MW}^2 g(\Delta)$ und $W^{\pm} = \pi\sigma\gamma_e^2 H_{MW}^2 g^{\pm}(\Delta)$ wurden graphisch aus dem integrierten EPR-Spektrum ermittelt und mit ihren Maximalwerten auf 1 normiert.

Die Funktionen $g^{\pm}(\Delta)$ haben die gleiche Form wie $g(\Delta)$. Ihre Maxima liegen allerdings bei den Werten $\Delta\pm = \pm\omega_n$.

Mit den Sättigungswerten $S_e = W_e T_{1e} = 0{,}38g(\Delta)$ und $S^{\pm} = W^{\pm}T_{1e} = 0{,}38\sigma g^{\pm}(\Delta)$ wurden die Meßwerte $E_p(\Delta)$ für die

Mikrowellenleistung 6mW angepaßt. Für die höheren Leistungswerte wurden die Parameter S_e und $S^{\pm}$ leistungsproportional verändert und gute Anpassung im gemessenen Leistungsbereich erzielt.

Wie zu Anfang dieses Abschnitts erwähnt, ergibt sich aus den beschriebenen Ergebnissen, daß die Unterschiede in den DNP-Effekten bei 4,2K und 100K ihre Ursache in den verschiedenen Polarisationsmechanismen haben.

Dies wird zum einen bestätigt durch die Lage der DNP-Maxima bei kleinen Leistungen. Während man bei 100K $\Delta_{max} \simeq \pm\omega_p$ beobachtet und daher der unaufgelöste Festkörpereffekt als Polarisationsursache angenommen werden kann, ist die Position $\pm\omega_p$ bei 4,2K nicht ausgezeichnet. Zweitens erhält man aus den maximalen Enhancementfaktoren der Kurven I und II in Abb. 28 mit Hilfe der Parameter $(T_{1e}/T'_1)\omega_{int}^2$ und $(T_{1e}/T_{1D})\omega_L^2$ aufschlußreiche Hinweise über die homogene EPR-Linienbreite. Die homogene Breite $\omega_{int} \simeq (T_{1e}/T_{1D})^{1/2}$ 118MHz bei 4,2K im Vergleich zur Breite $\omega_L \simeq (T_{1e}/T_{1D})^{1/2}$ 20,5MHz bei 100K zeigt, daß der Linienbreitenanteil auf Grund von Kreuzrelaxationen im Elektronenspinsystem bei 4,2K um ein vielfaches über dem bei 100K liegt.

Die Vernachlässigung der Kern-Elektronkreuzrelaxationen zugunsten des unaufgelösten Festkörpereffekts bei 100K erscheint darüberhinaus sinnvoll, weil Distant-ENDOR-Effekte bei dieser Temperatur nicht detektiert werden konnten. Das ist im Einklang mit der in Kapitel III gemachten Aussage, daß der Festkörpereffekt auf Grund seiner begrenzten maximalen Polarisationsrate $W_{polFK} = (N_e/N_p)T_{1e}^{-1}$ nicht mit der Elektronenspingitterrelaxationsrate konkurrieren kann und daher keinen Distant-ENDOR-Effekt liefert.

VI.2. Auswertung der Distant-ENDOR-Experimente

VI.2.1. Signalamplituden der ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Resonanzen

Die im folgenden beschriebenen Distant-ENDOR-Experimente dienen in erster Linie der Erarbeitung zuverlässiger Kriterien für die Beurteilung der Effektivität des Distant-ENDOR-Mechanismus für eine interessierende Kernspinsorte in einem vorgegebenen Distant-ENDOR-System. Dazu werden am Beispiel $C_2D_4(COOH)_2$ die Signalintensitäten des in Abb. 2 gezeigten Spektrums in Abhängigkeit von der RF-Leistung für die verschiedenen Kernspinsorten der ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-Kerne untersucht.

In Abb. 29 sind die gemessenen und die aus Gleichung (IV.36) mit Hilfe der Lösungen des Gleichungssystems (V.20) errechneten Distant-ENDOR-Resonanzamplituden ΔJ_n in Prozent des EPR-Signals als Funktion der RF-Leistung für die Signale an den Resonanzstellen ν_p, $2\nu_d$ und ν_c aufgetragen.

Die Experimente wurden bei Mikrowellensättigungsparametern $S_e \approx 10^2 \ldots 10^3$ durchgeführt. In diesem Bereich sind einerseits die Kernspinpolarisationsraten maximal und damit die Signalerholzeiten minimal. Andererseits ist das Distant-ENDOR-Signal unabhängig von der Mikrowellenleistung.

Im Sättigungsbereich $W_n >> W_{crn}$ ist das Distant-ENDOR-Signal außerdem eine von der RF-Leistung unabhängige Konstante. Es ergibt sich die einfache Beziehung

$$\Delta J_{nmax} = -\frac{W_{crn}T_{1e}\,\dfrac{Tr(\mathcal{H}_{zn}^2)}{Tr(\mathcal{H}'^2_{int})}}{W_{crn}T_{1e}\,\dfrac{Tr(\mathcal{H}_{zn}^2)}{Tr(\mathcal{H}'^2_{int})} + \dfrac{T_{1e}}{T_{int}}} \cdot 100, \qquad \text{(VI.7)}$$

welche die Abhängigkeit des maximalen Distant-ENDOR-Signals von dem Verhältnis aus den Wärmekapazitäten des Kernzeeman-

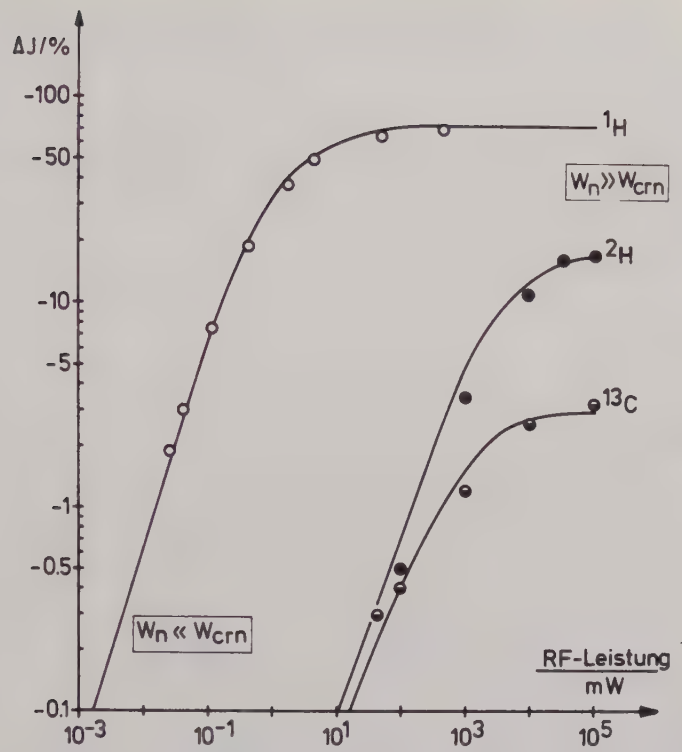


Abb. 29: Gemessene und berechnete Distant-ENDOR-Signal-Amplituden für ^1H-, ^2H- und ^{13}C-Resonanzen in Abhängigkeit von der RF-Leistung
(Die Meßfehler sind kleiner als die Radien der eingezeichneten Meßpunkte)

und Interaktionssystems, von den Spingitterrelaxationszeiten T_{1e} und T_{1int} und von der Kern-Elektronkreuzrelaxationsrate angibt.

Unter Vorgabe der in Abschnitt VI.1.2. ermittelten Parameter $T_{1e}/T_{int} = 3{,}9$ und $\omega^2_{int} = 3600 MHz^2$ und der in Spalte 2 und 3

der in Tabelle 1 angegebenen Werte für N_n/N_e und ω_n ergeben sich die in Spalte 6 der Tabelle 1 angegebenen Werte für die Sättigungsparameter $W_{crn}T_{1e}$. Die Absolutbeträge für $W_{crn}T_{1e}$ geben nur die Größenordnung an. Sie sind nicht eindeutig bestimmbar, weil T_{1e}/T_{int} nicht genau vorgegeben werden kann. Eindeutig bestimmbar ist dagegen das Verhältnis der verschiedenen Kern-Elektronkreuzrelaxationsraten. Aus Spalte 6 in Tabelle 1 ergibt sich

$$W_{crp} : W_{crd} : W_{crc} = 1 : 0{,}7 : 10 \qquad \text{(VI.8)}$$

1	2	3	4	5	6	7
Kernsorte	N_n/N_e	ω_n (MHz)	ω_{int}^2 (MHz^2)	T_{1e}/T_{int}	$W_{crn}T_{1e}$	M_n
^1H	100	13,6	3600	3,9	1,88	1
^2H	200	2,09	"	"	1,28	$5{,}25\cdot10^{-4}$
^{13}C	2	3,42	"	"	18,8	1

	8	9	10
Kernsorte	$g_n(0)$ (s)	Δ (MHz)	T_{1e}/T_{1n}
^1H	$5\cdot10^{-5}$	15	10^{-4}
^2H	$2\cdot10^{-4}$	"	$7{,}1\cdot10^{-4}$
^{13}C	$1{,}5\cdot10^{-4}$	"	$4{,}2\cdot10^{-4}$

Tabelle 1: Parameter zur Anpassung der Distant-ENDOR-Signalamplituden an die theoretischen Funktionen $\Delta J_n(P_{RF})$ in Abb. 29

Im Extrembereich $W_n << W_{crn}$ ist das Distant-ENDOR-Signal eine lineare Funktion von der induzierten Übergangsrate W_n von der Form

$$\Delta J_n = - \frac{Tr(\mathcal{H}_{zn}^2)}{Tr(\mathcal{H}'^2_{int})} \cdot \frac{\omega_{int}^2}{\omega_e \Delta} \cdot \frac{W_n T_{1e}}{W_{crn} T_{1n}} \quad . \qquad (VI.9)$$

Die induzierte Übergangsrate W_n ist proportional zum Quadrat der RF-Feldamplitude H_{RF}^2 bzw. zur RF-Leistung P_{RF}. Es gilt

$$W_n = M_n \pi \gamma_n \cdot CP_{RF} \cdot g_n(0) \ , \qquad (VI.10)$$

mit dem linearen Zusammenhang $H_{RF}^2 = CP_{RF}$. Der Faktor M_n ist im Fall eines $\Delta m = 1$-Übergangs gleich eins und im Fall des $\Delta m = 2$-Übergangs zwischen den Deuteronen-Spinzuständen $|+1\rangle$ und $|-1\rangle$ das Quadrat des Zumischungsfaktors der Spinfunktion $|0\rangle$ zur Funktion $|1\rangle$ bzw. $|-1\rangle$. Außerdem ist $g_n(0)$ die Linienformfunktion an der Resonanzstelle.

Damit geht (VI.9) über in die lineare Funktion von der Leistung

$$\Delta J_n(P_{RF}) = -\left(\frac{T_{1e}}{T_{1n} W_{crn}} \cdot \frac{Tr(\mathcal{H}_{zn}^2)}{Tr(\mathcal{H}'^2_{int})} \cdot \frac{\omega_{int}^2}{\omega_e \Delta} M_n \pi \gamma_n g_n(0)\right) CP_{RF} 100 . \qquad (VI.11)$$

Vor allem wegen der unbekannten Konstanten C ist die Bestimmung des Absolutwertes der Spingitterrelaxationsrate T_{1n}^{-1} aus (VI.11) nicht möglich. Allerdings ergibt sich unter Zuhilfenahme der bekannten Parameter in den Spalten 3,6,7 und 8 der Tabelle 1 sowie der bekannten Verhältnisse $N_p/N_d = 0{,}5$ und $N_p/N_c = 50$ eindeutig das Verhältnis der Kernspingitterrelaxationsraten zu

$$T_{1p}^{-1} : T_{1d}^{-1} : T_{1c}^{-1} = 1 : 7 : 4 \ . \qquad (VI.12)$$

Nach dieser Anpassung der Distant-ENDOR-Signalamplituden in den Extrembereichen $W_n >> W_{crn}$ und $W_n << W_{crn}$ lassen sich mit Hilfe der Parameter in Tabelle 1 die in Abb. 22 dargestellten Funktionen $\Delta J_n(P_{RF})$ vollständig berechnen.

Die Ergebnisse in Abb. 29 zeigen, daß der maximale Distant-ENDOR-Effekt nach Gleichung (VI.7) einerseits abhängt von der Wärmekapazität des Kernzeemansystems $Tr(\mathcal{H}_{zn}^2)$ und daher proportional ist zur Zahl der beteiligten Kerne N_n und zum Quadrat γ_n^2 des gyromagnetischen Verhältnisses (s. Gleichung IV.8c). Andererseits besteht eine Abhängigkeit von der Kern-Elektronkreuzrelaxationsrate. Je größer W_{crn} wird, umso größere Distant-ENDOR-Effekte bis maximal 100% des EPR-Signals werden möglich.

Bei gleicher Rate W_{crn} für alle drei Kernspinsorten würde man für die maximalen Signale im Gegensatz zum gemessenen Verhältnis

$$\Delta J_{pmax} : \Delta J_{dmax} : \Delta J_{cmax} = 1 : 0{,}25 : 0{,}04 \qquad \text{(VI.13)}$$

das Verhältnis

$$\Delta J_{pmax} : \Delta J_{dmax} : \Delta J_{cmax} = 1 : 0{,}35 : 0{,}004 \qquad \text{(VI.14)}$$

erwarten. Gegenüber dem bei gleicher Rate W_{crn} zu erwartenden Signal ist demnach das ^{13}C-Signal um den Faktor 10 größer und das Deuteronensignal um den Faktor 1,4 kleiner. Eine quantitative Erklärung für die unterschiedlichen Kern-Elektronkreuzrelaxationsraten bzw. Kernspingitterrelaxationsraten kann nach dem bisherigen Verständnis nicht gegeben werden.

Nach dem Verständnis der Kern-Elektronkreuzrelaxationen in Kapitel III.2.2. ergibt sich die Proportionalität

$$W_{crn} \propto (N_e/N'_n) \langle r_{en}^{-6} \rangle W_{cr} . \qquad \text{(VI.15)}$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der Rate ist darin durch den Gewichtsfaktor N_e/N'_n und die Mittelwertbildung $\langle r_{en}^{-6} \rangle$ des Abstandsvektors zwischen Kern und Elektron bestimmt. N'_n ist die Zahl der Kerne außerhalb des Radius b_o. Die Mittelwertbildung $\langle r_{en}^{-6} \rangle$ hängt von b_o und von der Kernspindiffusionsrate ab.

Unter der groben Annahme eines gleichen Mittelwerts $\langle r_{en}^{-6} \rangle$ für alle Kerne ist das Verhältnis der Raten W_{crn} gleich dem Verhältnis der reziproken Kernspinzahlen N_n^{-1}, d.h.

$$W_{crp} : W_{crd} : W_{crc} = N_p^{-1} : N_d^{-1} : N_c^{-1} = 1 : 0{,}5 : 50 \; . \qquad \text{(VI.16)}$$

Gleichung (VI.16) zeigt qualitativ die Tendenz des Verhältnisses der Raten in (VI.8). Analoge Berechnungen des Verhältnisses der Kern-Elektronkreuzrelaxationsraten führen zu widersprüchlichen Ergebnissen.

VI.2.2. Signalintensitäten im Deuteriumspektrum

In den quadrupolaufgespaltenen Deuteriumspektren in Abb. 30a und b zeigen die zur freien Deuteriumfrequenz ν_d symmetrischen Häufungspunkte an den Positionen ν_- und ν_+ unterschiedliche Distant-ENDOR-Intensitäten ΔJ_- und ΔJ_+ auf Grund der energetisch verschiedenen absorbierten RF-Quanten.

Dieser Gesichtspunkt ist bei der Simulation von polykristallinen Deuteriumspektren zu berücksichtigen. Für den Bereich kleiner Übergangsraten $W_d << W_{crd}$ ergibt sich aus Gleichung (VI.9) das Intensitätsverhältnis

$$\Delta J_-/\Delta J_+ = (\nu_-/\nu_+)^2 \quad , \qquad \text{(VI.17)}$$

während im Extrembereich $W_d >> W_{crd}$ Gleichung (VI.7) das konstante Verhältnis

$$\Delta J_{-\,max}/\Delta J_{+\,max} = 1 \qquad \text{(VI.18)}$$

liefert.

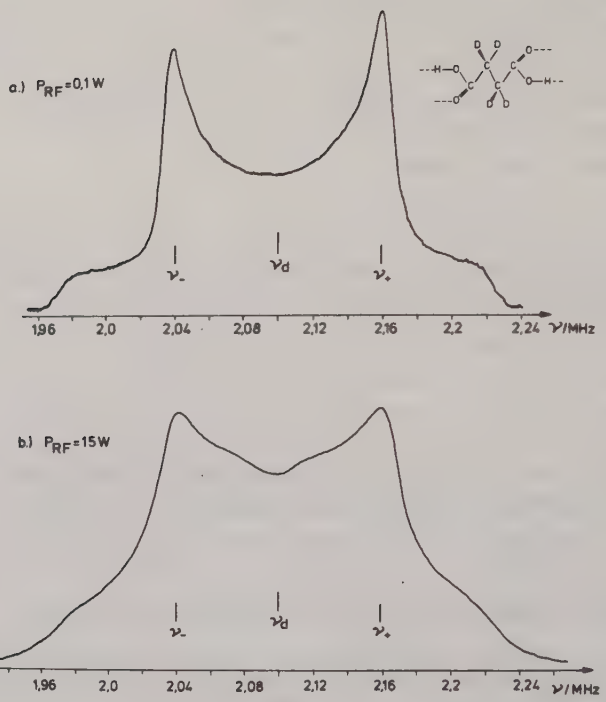


Abb. 30: Polykristalline Distant-ENDOR-Spektren der Deuteriumquadrupolaufspaltung von $C_2D_4(COOH)_2$ aufgenommen bei RF-Leistungen von 0,1W (a) und 15W (b)

Die in Abb. 30a und b gezeigten Spektren liegen annähernd in den Extrembereichen $W_d << W_{crd}$ und $W_d >> W_{crd}$. Die zugehörigen Intensitätsverhältnisse sind zusammen mit einem weiteren Meßwert bei P_{RF} = 0,45W in Abb. 31 an den theoretischen Verlauf der Funktion $\Delta J_-/\Delta J_+ = f(P_{RF})$ angepaßt. Die Meßwerte sind aus jeweils 8 Messungen gewonnen und mit ihren statistischen Fehlern eingezeichnet.

Die relative Intensitätsabnahme bei der freien Frequenz ν_d im Spektrum in Abb. 30b hat als Ursache vermutlich die bei höheren Leistungen möglichen Doppelquantenübergänge zwischen den Spinzuständen $|1\rangle$ und $|-1\rangle$. Als vermittelndes Niveau dient dabei das reelle Niveau des Zustands $|0\rangle$, welches bei Molekülen mit der Resonanzfrequenz ν_d gleichen Abstand zu beiden Niveaus der Zustände $|+1\rangle$ und $|-1\rangle$ hat.

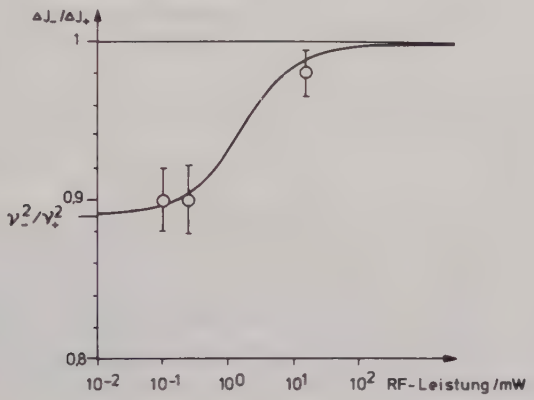


Abb. 31: Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $\Delta J_-/\Delta J_+$ der Häufungspunkte im polykristallinen Deuteriumspektrum von der RF-Leistung

Auf Grund der zusätzlichen Doppelquantenabsorption würde man allerdings im Gegensatz zur Beobachtung eine Intensitätszunahme bei ν_d erwarten. Dieser Widerspruch ist bisher nicht geklärt.

Mögliche Einflüsse auf die Intensität an der Stelle ν_d auf Grund von Abweichungen der Niveaubesetzung von der Hochtemperaturnäherung können ausgeschlossen werden, da bei der gemessenen Spintemperatur von etwa 200mK ≈ 4000MHz die Hochtemperaturnäherung gültig ist.

VII. Auswertung der gemessenen Kopplungstensoren in partiell deuterierter Bernsteinsäure $C_2H_4(COOD)_2$ und $C_2D_4(COOH)_2$

Bei den im folgenden Kapitel beschriebenen Einkristallmessungen wird Distant-ENDOR als Methode zur Untersuchung molekularer Strukturgrößen eingesetzt.

Dazu wurde aus den in Kapitel II.2. erläuterten Gründen das partiell deuterierbare Molekül Bernsteinsäure mit seinen markierten Formen $C_2H_4(COOD)_2$ und $C_2D_4(COOH)_2$ ausgewählt.

Einkristalle wurden den polykristallinen Proben aus zwei Gründen vorgezogen:

1. Die spektrale Auflösung bei Einkristallen ist erheblich größer. Im Einkristallspektrum können z.B. Dipolkopplungen eines Protonenpaares bis zu Aufspaltungen von 25KHz, entsprechend einem Spinabstand von etwa 2,5Å , aufgelöst werden. Im polykristallinen Spektrum liegt die Auflösungsgrenze dagegen bei 100KHz, entsprechend einem Spinabstand von 1,5Å.

2. Die Information über die Richtung der Tensorhauptachsen eines gemessenen Wechselwirkungstensors geht im polykristallinen Spektrum naturgemäß verloren. Dies ist ein entscheidender Gesichtspunkt hinsichtlich der Bestimmung geometrischer Strukturgrößen.

Es werden zuerst die Messungen der Quadrupoltensoren der Deuteriumatome in den CD_2-Positionen und in den Brückenpositionen der intermolekularen O-D---O -Brücke dargestellt.

Anschließend werden die Messungen der Dipolkopplungstensoren der Protonenpaare im CH_2-Fragment und in den benachbarten intermolekularen Wasserstoffbrücken beschrieben.

Im letzten Abschnitt werden die aus den Quadrupol- und Dipoltensoren gewonnenen geometrischen Strukturgrößen zusammengefaßt und die Güte der Messungen durch Vergleich mit bekannten kristallographischen Daten /33/ überprüft.

VII.1. Die Quadrupolkopplungstensoren der Deuteriumatome im $C_2H_4(COOD)_2$- und $C_2D_4(COOH)_2$-Molekül

Die benutzten Bernsteinsäureeinkristalle spiegeln in ihrer makroskopischen Form die Winkel zwischen den Kristallachsen a, b und c der monoklinen Einheitszelle (s. Abb. 9) wieder.

Die bevorzugte Wachstumsrichtung ist die zu den Molekülketten parallele c-Achse. Die dazu parallele a-c-Ebene ist eine Spaltebene /33/.

Bei allen Messungen wurde versucht, den Kristall mit seinen Achsen relativ zu den Probenhalterachsen x, y und z nach Abb. 32 so zu fixieren, daß die b- und die c-Achsen des Kristalls parallel sind zu den Achsen z und x.

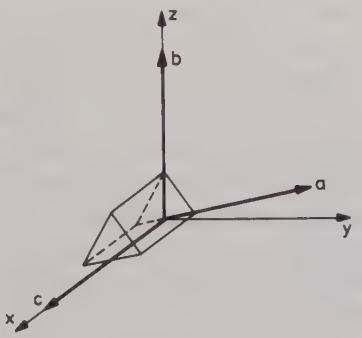


Abb. 32: Anordnung der Kristallachsen im kristallfesten x-y-z-Koordinatensystem

In Abb. 33a und 33b sind typische Quadrupolspektren der Deuteriumatome in den verschieden markierten Molekülen $C_2H_4(COOD)_2$ und $C_2D_4(COOH)_2$ für die Orientierung $b \perp H_o$ gezeigt.

Im Fall des $C_2H_4(COOD)_2$-Moleküls ist die maximal mögliche Linienzahl 4. Die beiden Atome D_3 und D'_3 eines Moleküls sind magnetisch äquivalent auf Grund der gleichen Bindung ihrer parallel zueinander stehenden O-D -Bindungsrichtungen. Sie zeigen daher die gleiche Aufspaltung.

Die entsprechenden Atome D_3 und D'_3 im zweiten Molekül in der Einheitszelle sind mit denen im ersten Molekül für die Orientierung $b \perp H_o$ äquivalent, weil auf Grund der C_{2h}-Symmetrie des Kristalls eine Drehung von 180° um die b-Achse die beiden Moleküle ineinander überführt. Die Moleküle sind dann bezüglich der in 180° periodischen Quadrupolwechselwirkung nicht zu unterscheiden. In der Orientierung $b \perp H_o$ sind daher alle vier D-Atome in der Einheitszelle äquivalent und zeigen nur eine Aufspaltung mit dem Frequenzabstand $\Delta\nu(\varphi)$.

Im Fall des $C_2D_4(COOH)_2$-Moleküls ist die maximale Linienzahl 8. Zunächst sind die in ihren C-D -Bindungsrichtungen parallelen Atome D_1 und D'_1 sowie die Atome D_2 und D'_2 eines Moleküls äquivalent und liefern vier Linien. Die entsprechenden Positionen im zweiten Molekül in der Einheitszelle sind wiederum in der Orientierung $b \perp H_o$ magnetisch äquivalent zu denen im ersten Molekül. Das in Abb. 33 dargestellte Spektrum für die Orientierung $b \perp H_o$ zeigt demgemäß zwei Aufspaltungen entsprechend den Frequenzdifferenzen $\Delta\nu_{D1}(\varphi)$ und $\Delta\nu_{D2}(\varphi)$.

Die Drehungen um die drei orthogonalen kristallfesten Achsen x, y und z nach dem Orientierungsschema in Abb. 5 liefern die Winkelabhängigkeiten der Aufspaltungen. In Abb. 34 und 35 sind die gemessenen Frequenzdifferenzen für die drei orthogonalen Drehungen $\Delta\nu_{Qx}(\vartheta)$, $\Delta\nu_{Qy}(\vartheta)$ und $\Delta\nu_{Qz}(\varphi)$ für den $C_2H_4(COOD)_2$- und den $C_2D_4(COOH)_2$-Einkristall dargestellt.

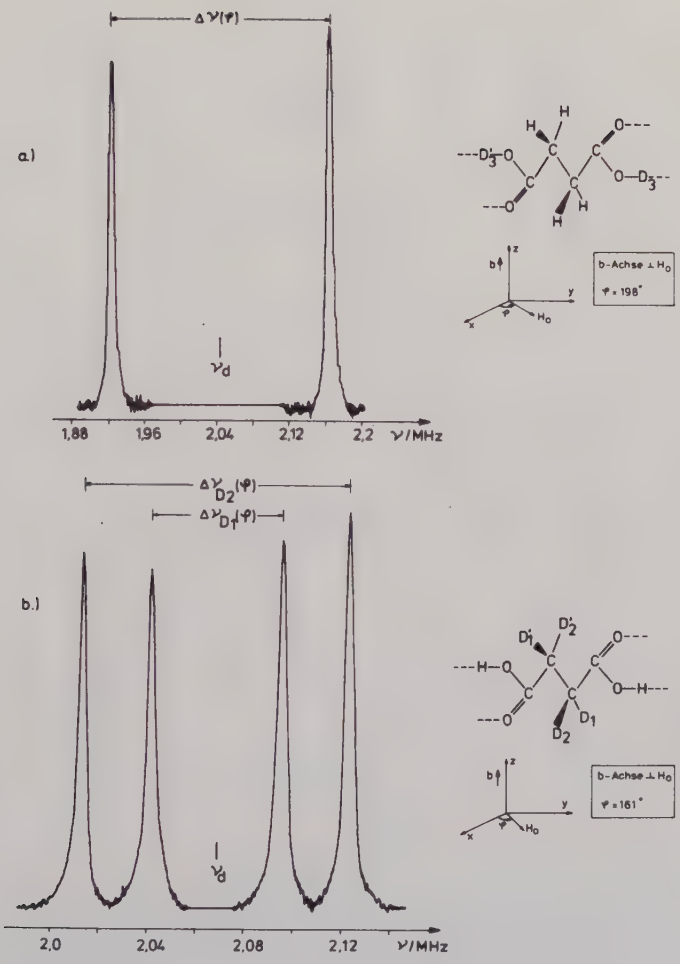


Abb. 33: Deuteriumquadrupolspektren:
a) $C_2H_4(COOD)_2$-Einkristall, b-Achse $\perp H_o$ und $\varphi = 198^\circ$
b) $C_2D_4(COOH)_2$-Einkristall, b-Achse $\perp H_o$ und $\varphi = 161^\circ$

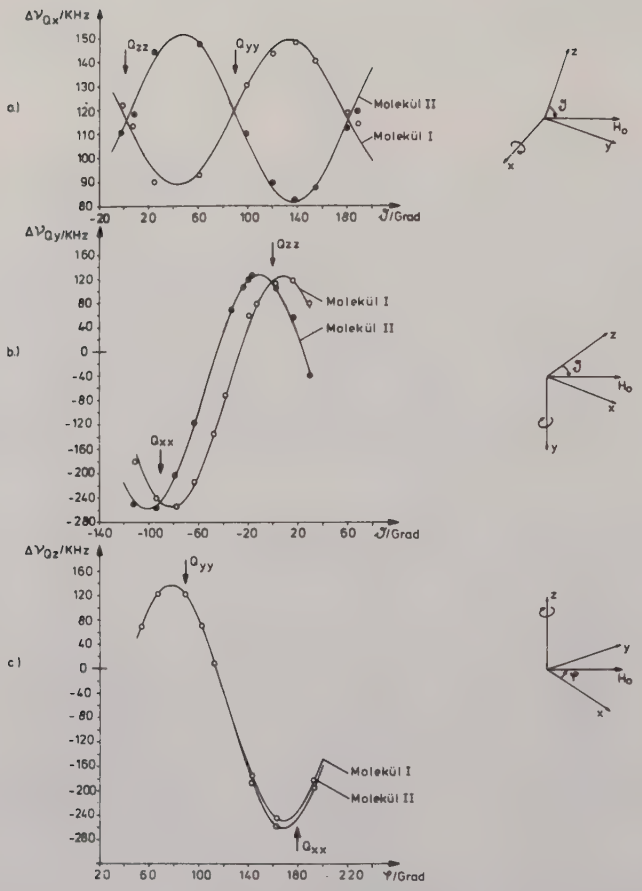


Abb. 34: Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_{Qx}(\vartheta)$, $\Delta\nu_{Qy}(\vartheta)$ und $\Delta\nu_{Qz}(\varphi)$ des $C_2H_4(COOD)_2$-Kristalls bei Drehung um die drei orthogonalen Achsen x, y und z.

Die in 180° periodischen Funktionen liefern mit Hilfe der Gleichungen (V.10a), (V.10b) und (V.10c) sämtliche Elemente des Feldgradiententensors $\hat{V}_{ij}$ bzw. die Elemente $Q_{ij} = (3/2)(eQ/h)V_{ij}$.

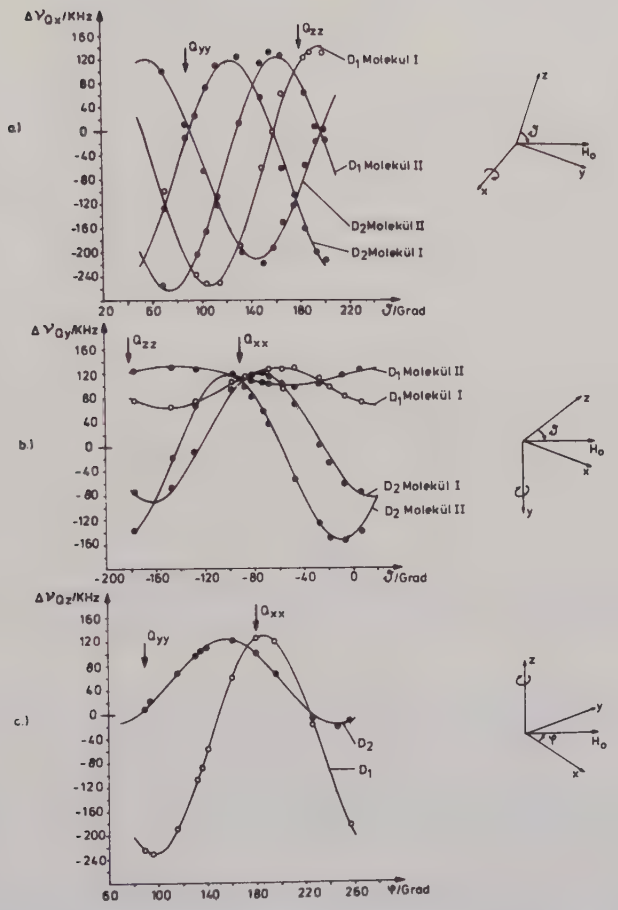


Abb. 35: Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_{Qx}(\vartheta)$, $\Delta\nu_{Qy}(\vartheta)$ und $\Delta\nu_{Qz}(\varphi)$ des $C_2D_4(COOH)_2$-Kristalls bei Drehung um die drei orthogonalen Achsen x, y und z

Beim $C_2H_4(COOD)_2$-Einkristall ist die Orientierung b ∥ z offensichtlich nicht hinreichend gut gelungen. Daher treten für die Funktion $\Delta\nu_{Qz}(\vartheta)$ in Abb. 34c nicht, wie erwartet, nur eine sondern zwei dicht beieinander liegende Kurven

auf. Die maximale Kurvenanzahl pro Drehachse ist erwartungsgemäß zwei.

Beim $C_2D_4(COOH)_2$-Kristall ist b parallel zur z-Richtung orientiert.. Für die Funktion $\Delta\nu_{Qz}(\varphi)$ ergeben sich daher zwei Kurven entsprechend den zwei nichtäquivalenten Molekülpositionen D_1 und D_2 (Abb. 35c), während für die Funktionen $\Delta\nu_{Qx}(\vartheta)$ und $\Delta\nu_{Qy}(\vartheta)$ 4 Kurven auf Grund der in diesen Kristallorientierungen vier nichtäquivalenten Positionen D_1 und D_2 im Molekül I und Molekül II auftreten.

Die Meßpunkte in Abb. 34 und 35 wurden mit einem "least-square-fit"-Programm an die Funktionen $\Delta\nu_{Qx}(\vartheta)$, $\Delta\nu_{Qy}(\vartheta)$ und $\Delta\nu_{Qz}(\varphi)$ angepaßt. Daraus ergaben sich die Tensorelemente der sechs vermessenen Quadrupolkopplungstensoren für die Atome D_1, D_2 und D_3 in den Molekülen I und II der Einheitszelle.

Durch anschließende Diagonalisierung wurden die Hauptwerte der Tensoren und die Hauptachsenrichtungen ermittelt.

Sämtliche Berechnungen wurden an der Großrechenanlage des Rechenzentrums der FU durchgeführt.

Die Ergebnisse aus den Messungen der Quadrupolkopplungstensoren sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Wie bereits aus der Linienanzahl in der Orientierung $b \perp H_o$ geschlossen, zeigt sich, daß die ungestrichenen Positionen D_1, D_2 und D_3 jeweils äquivalent sind zu den am Inversionszentrum i des Moleküls gespiegelten Positionen D'_1, D'_2 und D'_3.

Im Molekül I mißt man drei unterschiedliche Tensoren für die Positionen D_1, D_2 und D_3. Im Molekül II haben die Tensoren für die Positionen D_1, D_2 und D_3 die jeweils gleichen

			Kopplungs-konstante	Asymmetrie-parameter	Winkel zwischen den Tensorhauptachsen und den Laborachsen x, y, z			
Molekül	Position in der Einheitszelle	Bindung	e^2qQ (KHz)	η	Tensor / Labor	XX	YY	ZZ
$C_2H_4(COOD)_2$	Mol. I	$O\text{-}D_3\text{---}O$	177 ±2	0,148 ±0,008	x	85	102,8	166,2
					y	37,6	125,1	78,3
					z	127,1	141,9	82,8
"	Mol. II	$O\text{-}D_3\text{---}O$	177 ±2	0,148 ±0,008	x	88,4	106,4	16,5
					y	41,1	128,7	101,9
					z	48,9	43,3	78,7
$C_2D_4(COOH)_2$	Mol. I	$C\text{-}D_1$	177 ±2	0,073 ±0,008	x	56,8	34	83,2
					y	100,5	75,2	161,7
					z	144,8	60,1	73,1
"	Mol. II	$C\text{-}D_1$	177 ±2	0,073 ±0,008	x	58,6	32,3	96,8
					y	101,2	75,4	18,5
					z	33,8	118,2	72,8
"	Mol. I	$C\text{-}D_2$	166 ±2	0,089 ±0,008	x	63,5	30	77,0
					y	141,1	75,5	54,9
					z	63,8	115,6	38,1
"	Mol. II	$C\text{-}D_2$	166 ±2	0,088 ±0,008	x	27	110,3	107,1
					y	81,7	34,2	122,9
					z	64,5	63,8	38,1

Tabelle 2: Quadrupolkopplungstensoren und Hauptachsenrichtungen im kristallfesten Koordinatensystem x, y, z für die Deuteriumatome in den partiell deuterierten Molekülen $C_2H_4(COOD)_2$ und $C_2D_4(COOH)_2$

Hauptwerte wie die entsprechenden Positionen im Molekül I. Die Hauptachsenrichtungen der drei Tensoren im Molekül I unterscheiden sich erwartungsgemäß von denen im Molekül II auf Grund der unterschiedlichen Molekülorientierung in der Einheitszelle.

Für die Deuteriumatome in der Wasserstoffbrücke ist der Asymmetrieparameter mit $\eta = 0{,}148$ deutlich größer, als in den CD_2-Positionen. Dies erklärt sich aus den verschiedenen Bindungsverhältnissen.

In den Brückenpositionen der O-D---O -Brücke (S. Abb. 9) wird die Achsialsymmetrie des Feldgradienten am Deuteron gestört, sowohl durch die direkte intramolekulare O-D -Bindung als auch durch die intermolekulare D---O -Brücke. Die Asymmetrie bezüglich der Brückenachse kommt im sp^3-Hybrid des intramolekularen Sauerstoffs zustande durch die zu den freien Elektronenpaaren unterschiedliche Ladungsverteilung in der σ-Bindung des Sauerstoffs an das nächste C-Atom. Das sp^2-Hybrid des Brückensauerstoffs ist bezüglich der Brückenachse naturgemäß asymmetrisch.

Im CD_2-Fragment bilden die sp^3-Orbitale des benachbarten C-Atoms sämtlich σ-Bindungen in weitgehend tetraedischer Anordnung. Die Achsialsymmetrie des Feldgradienten am Deuteron bezüglich einer C-D -Achse ist daher relativ wenig gestört.

Die starken Unterschiede im Asymmetrieparameter der Deuteriumatome in den Brückenpositionen zu denen in den $C\text{-}D_2$-Fragmenten wurden auch von McCalley und Kwiram /4/ beobachtet.

Für die Position D_2 bzw. D'_2 ergibt sich eine etwas kleinere Kopplungskonstante und ein dementsprechend geringfügig grösserer Asymmetrieparameter als für die Position D_1 bzw. D'_1.

Eine genaue Erklärung für diesen Unterschied kann nicht gegeben werden.

Möglicherweise spielen hier sterische Einflüsse eine Rolle. Auf Grund der Verdrillung der Ebene, gebildet aus den vier C-Atomen, gegenüber der Ebene, gebildet aus den vier Sauerstoffatomen der parallelen Wasserstoffbrücken, ist die elektrische Umgebung der zur Brückenebene achsialständigen D_1- bzw. D'_1-Atome verschieden von der Umgebung der äquatorialen D_2- bzw. D'_2-Atome. Dadurch können unterschiedliche Feldgradienten bzw. Asymmetrieparameter an den D_1- und D_2-Positionen auftreten.

VII.2. Die Tensoren der intra- und intermolekularen Protonenwechselwirkungen

In Abb. 36a und 36b sind typische Protonenspektren des $C_2H_4(COOD)_2$- und des $C_2D_4(COOH)_2$-Kristalls gezeigt, in denen die Dipolwechselwirkung der Protonenpaare in der CH_2-Gruppe und der benachbarten Wasserstoffbrückenprotonen aufgelöst ist.

Abb. 36a zeigt ein Spektrum des $C_2H_4(COOD)_2$-Kristalls in der Orientierung $b \perp H_o$. Wegen der Äquivalenz der H_1-H_2- und H'_1-H'_2-Kopplung und der orientierungsbedingten Äquivalenz der Moleküle I und II treten nur zwei Linien auf. Maximal sind in beliebiger Orientierung vier Linien möglich.

Das Spektrum in Abb. 36b des $C_2D_4(COOH)_2$-Kristalls in der Orientierung $b \parallel H_o$ ist eine Überlagerung von vier Linien auf Grund der unterschiedlichen H_3-H'_3-Kopplungen in den Molekülen I und II.

Das Spektrum wurde mit Hilfe einer Tischrechenanlage (Typ HP 9810A, Fa. Hewlett&Packard) mit angeschlossenem Kurvenzeichner (Typ HP 9862A, Fa. Hewlett&Packard) simuliert.

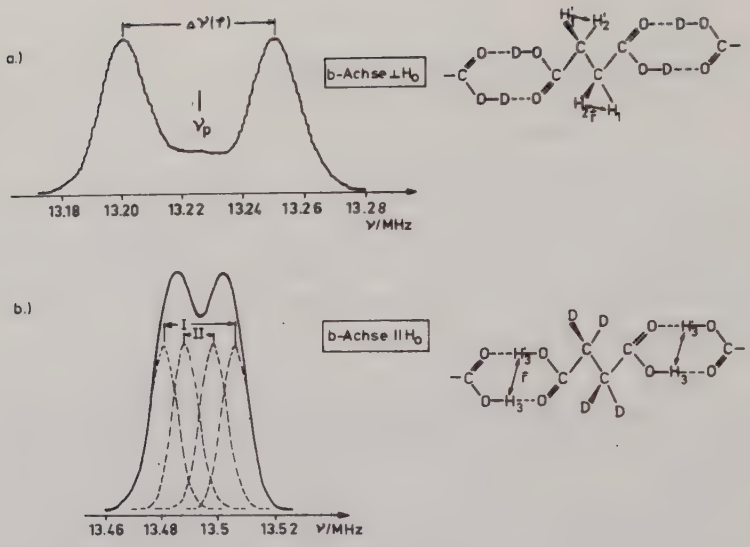


Abb. 36: Kern-Kerndipolspektren:
a) $C_2H_4(COOD)_2$-Einkristall, b-Achse $\perp H_o$
b) $C_2D_4(COOH)_2$-Einkristall, b-Achse $\parallel H_o$

Vor allem für Orientierungen, in denen b nicht senkrecht zu H_o ist und daher vier Resonanzlinien zum Spektrum beitragen, erwiesen sich diese Simulationen zur Ermittlung der Frequenzabstände $\Delta\nu_{Dx}(\vartheta)$, $\Delta\nu_{Dy}(\vartheta)$ und $\Delta\nu_{Dz}(\varphi)$ als erforderlich. Winkelabhängige Linienbreitenbeiträge übernächster Nachbarn wurden bei der Spektrensimulation berücksichtigt.

Die ermittelten Meßwerte wurden mit einem "least-square-fit"-Programm an die Funktionen für die Frequenzabstände angepaßt und sind in Abb. 37 und 38 für den $C_2H_4(COOD)_2$- und den $C_2D_4(COOH)_2$-Kristall dargestellt.

Die Diagonalisierung liefert die Hauptwerte und Hauptachsenrichtungen der insgesamt vier vermessenen Dipoltensoren.

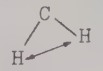
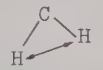
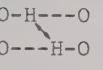
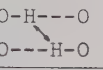
Molekül	Position in der Einheitszelle	Protonenpaar	Hauptwert $-3\frac{\gamma_p^2\hbar^2}{hr^3}$ (KHz)	Abstand r (Å)	Winkel α zwischen dem Abstandsvektor $\vec{r}$ und den Koordinaten x, y und z		
					$\alpha(x,\vec{r})$	$\alpha(y,\vec{r})$	$\alpha(z,\vec{r})$
$C_2H_4(COOD)_2$	Mol. I		-62 ±1	1,79 ±0,01	84,3	14,7	76,5
"	Mol. II		-62 ±1	1,79 ±0,01	95,9	165,1	76,3
$C_2D_4(COOH)_2$	Mol. I		-28 ±1	2,36 ±0,02	104,9	151	65,7
"	Mol. II		-28 ±1	2,36 ±0,02	134,3	54,6	65,1

Tabelle 3: Dipolkopplungskonstanten und Abstandsvektoren $\vec{r}$ der Protonenpaare in den CH_2-Positionen und der Protonenpaare in den benachbarten intermolekularen Wasserstoffbrücken

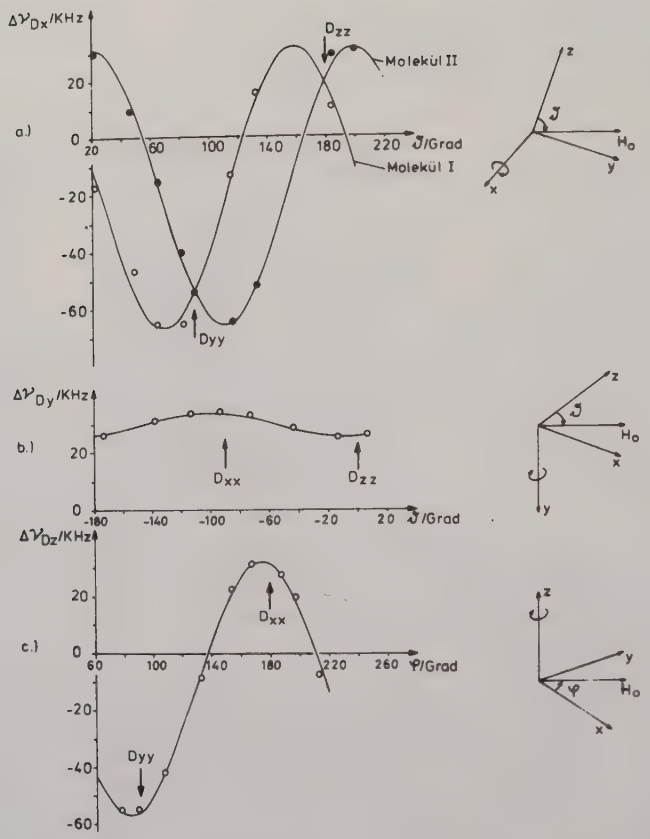


Abb. 37: Dipolaufspaltungen $\Delta\nu_{Dx}(\vartheta)$, $\Delta\nu_{Dy}(\vartheta)$ und $\Delta\nu_{Dz}(\varphi)$ auf Grund der Protonenwechselwirkung im CH_2-Fragment im $C_2H_4(COOD)_2$-Einkristall bei Drehung um die drei orthogonalen Achsen x, y und z

Die Ergebnisse aus den Messungen der Dipolkopplungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Erwartungsgemäß werden für die H_1-H_2-Kopplung zwei Tensoren mit gleichen Hauptwerten und

unterschiedlichen Hauptachsenrichtungen für die Moleküle I und II in der Einheitszelle gemessen. Das gleiche gilt für die H_3-H'_3-Kopplung in den Molekülen I und II.

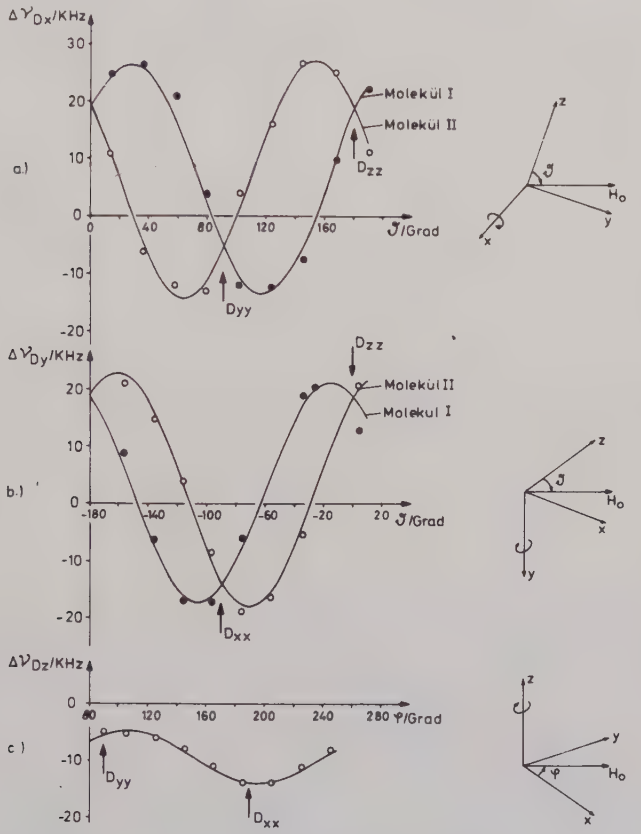


Abb. 38: Dipolaufspaltung $\Delta\nu_{Dx}(\vartheta)$, $\Delta\nu_{Dy}(\vartheta)$ und $\Delta\nu_{Dz}(\varphi)$ auf Grund der Wechselwirkung benachbarter Brückenprotonen im $C_2D_4(COOH)_2$-Einkristall bei Drehung um die drei orthogonalen Achsen x, y und z

VII.3. Zusammenfassung der gemessenen geometrischen Strukturgrößen des Bernsteinsäuremoleküls

Die mit Hilfe von Distant-ENDOR gewonnenen Daten liefern eine Reihe geometrischer Strukturgrößen des Bernsteinsäuremoleküls, die in der Tabelle 4 zusammengefaßt sind und mit den Daten aus einer Röntgenstrukturanalyse von Broadley /33/ verglichen werden.

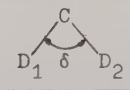
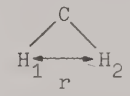
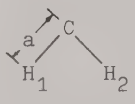
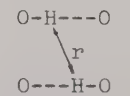
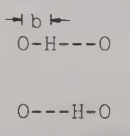
Meßgröße \ Methode		Distant-ENDOR	Röntgenstrukturdaten
Bindungswinkel δ		107 ± 2°	109,7 ± 0,5°
Protonenabstand r		1,79 ± 0,02Å	1,781 ± 0,01Å
Bindungslänge a		1,11 ± 0,02Å	1,09 ± 0,01Å
Protonenabstand r		2,36 ± 0,02Å	2,372 ± 0,01Å
Bindungslänge b		1,07 ± 0,03Å	1,05 ± 0,01Å

Tabelle 4: Zusammenfassung der mit dem Distant-ENDOR-Verfahren bestimmten geometrischen Strukturgrößen und Vergleich mit bekannten Röntgendaten

In der Spalte Distant-ENDOR sind die Messungen der Quadrupoltensoren kombiniert mit den Messungen der Dipoltensoren.

Die untersuchten Molekülfragmente sind die CH_2-Gruppe und die intermolekulare Wasserstoffbrücke O-H---O.

Direkt aus dem Winkel zwischen den Hauptachsenrichtungen zum größten Quadrupolhauptwert in den Positionen D_1 und D_2 erhält man den Bindungswinkel δ im CH_2-Fragment. Ebenfalls direkt, jedoch aus dem Hauptwert des entsprechenden Dipoltensors, erhält man den Protonenabstand zwischen den Protonen H_1 und H_2 im CH_2-Fragment und zwischen den benachbarten Brückenprotonen H_3 und H'_3.

Aus dem Bindungswinkel und dem Protonenabstand im CH_2-Fragment berechnet sich die Bindungslänge a einer C-H -Bindung.

Die Bindungslänge b in der O-H---O -Brücke wurde unter Zuhilfenahme der röntgenographisch bestimmten vier Sauerstoffpositionen und mit Hilfe des aus dem Distant-ENDOR bestimmten Abstands zwischen den Protonen H_3 und H'_3 berechnet.

Alle mit dem Distant-ENDOR bestimmten Strukturgrößen stimmen im Bereich der Fehler mit den Röntgendaten relativ gut überein. Die Genauigkeit der mit Distant-ENDOR bestimmten Größen ist etwas schlechter. Der Fehler ist bedingt durch den statistischen Fehler aus den angepaßten Funktionen $\Delta\nu_{Qx}(\vartheta)$, $\Delta\nu_{Qy}(\vartheta)$ und $\Delta\nu_{Qz}(\varphi)$ bzw. $\Delta\nu_{Dx}(\vartheta)$, $\Delta\nu_{Dy}(\vartheta)$ und $\Delta\nu_{Dz}(\varphi)$ sowie durch die Abweichung der drei Drehachsen x, y und z von der Orthogonalität durch Justierfehler. Keinen Einfluß auf diese Ergebnisse hat die Genauigkeit der erstmaligen Fixierung des Kristalls nach Abb. 32. Dies wäre wichtig für die genaue Ausmessung der Molekülorientierung bezüglich der Kristallachsen a, b und c. Die Ergebnisse in Tabelle 4 beruhen dagegen auf der Messung von Längen- und Winkeldifferenzen und können in jedem beliebigen Koordinatensystem vorgenommen werden.

Der mit der empirischen Chiba-Formel /102/

$$e^2qQ/h = (310 - 571{,}8/R(D\text{---}O)^3)\,KHz$$

gefundene Wert für die Bindungslänge b = 1,03 ± 0,01Å liegt innerhalb der Fehlergrenzen um 0,04Å unter dem Distant-ENDOR-Wert und um 0,2Å unter dem röntgenographisch bestimmten Wert.

VIII. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde am ausgesuchten Beispiel teildeuterierter Bernsteinsäure gezeigt, daß Distant-ENDOR als Methode zur Untersuchung von Strukturgrößen organischer Moleküle im Singulett-Grundzustand geeignet ist.

Das Verfahren reiht sich vom Prinzip her ein in die Doppelresonanzmethoden zum Zwecke der Verstärkung der Resonanzabsorption eines Systems geringer Empfindlichkeit durch effektiven Transfer der Absorptionsenergie zu einem System hoher Empfindlichkeit. Dies Prinzip findet Anwendung z.B. in der protonenverstärkten Kerninduktionsspektroskopie nach Hartmann und Hahn /103/ und Pines, Gibby und Waugh /104/ und in der protonenverstärkten Quadrupolresonanz mit Hilfe von "Level-Crossing" im Laborsystem, das zuerst von Koo/105/ und Slusher /106/ angewendet und von Edmonds /107/ und Blinc /108/ weiterentwickelt wurde.

Gegenüber diesen reinen Kern-Kerndoppelresonanzverfahren werden beim Distant-ENDOR als hochempfindliche Nachweissonden Elektronenspins benutzt.

Der notwendige Einbau der Elektronenspins hat als unerwünschte Nachteile eine mögliche Störung der Kristallstruktur und ENDOR-Linienverbreiterungen bei zu hoher Konzentration (> 1%) zur Folge.

Die Elektronenspinkonzentration (≈ 0,5 - 1%) und die Temperatur (≈ 4,2K) beeinflussen die Kern-Elektronkreuzrelaxationsrate W_{crn} und die Elektronenspingitterrelaxationsrate T_{1e}^{-1} und sind daher die Parameter zur Einstellung der Distant-ENDOR-Bedingung

$$W_{crn} \geqq T_{1e}^{-1} .$$

Der Vorteil der Methode ist der einfache elektronische Aufbau und die hohe Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{15}$ Protonenspins pro KHz Linienbreite, die um einige Größenordnungen über der Empfindlichkeit der Breitlinien-NMR liegt.

Zum Mechanismus des Distant-ENDOR wurde in dieser Arbeit ein Modell auf der Grundlage des DONKEY-Effekts entwickelt, das zu einem quantitativen Verständnis der lock-in-detektierten Distant-ENDOR-Signalamplituden der unterschiedlichen beteiligten Kernspinsorten beiträgt.

Wesentlich ist darin die Definition separater Energiereservoirs für die beteiligten Kernspinsysteme und die thermische Kopplung an das Energiereservoir der Elektronendipol- und Hyperfeinwechselwirkungen vermittels verbotener Kern-Elektronkreuzrelaxationen.

Nach dem gewonnenen Verständnis können in einem vorgegebenen Distant-ENDOR-System die erwartbaren relativen Signalintensitäten der beteiligten Kernspinsorten abgeschätzt werden.

Ein interessanter Testfall hinsichtlich einer möglichen Erweiterung des Verfahrens auf bisher nicht untersuchte Kerne wäre in diesen Zusammenhang das Bernsteinsäuremonamid $C_2H_4(COOH)CONH_2$ mit einem Stickstoffkern pro Molekül.

Eine Abschätzung des maximalen Distant-ENDOR-Signals zeigt, daß die zu erwartenden ^{14}N-Intensitäten von der Stärke der ^{13}C-Intensität sind, wenn die Kern-Elektronkreuzrelaxationsraten für beide Kernsorten als gleich angenommen werden.

In ersten Experimenten an dieser Substanz konnte ^{14}N-Distant-ENDOR bisher nicht nachgewiesen werden. Die beobachteten Protonenspektren mit relativ kurzen Signalerholungszeiten ($\approx$ 1s) deuten allerdings darauf hin, daß nicht unter optimalen Distant-ENDOR-Bedingungen gearbeitet wurde,

so daß auch ^{13}C-Resonanzen nicht detektiert wurden. Bei weiteren Versuchen wäre daher die Optimierung durch Erhöhen der Radikalkonzentration bzw. Absenken der Temperatur Voraussetzung für einen Erfolg.

Weiterführende Experimente zum Distant-ENDOR-Effekt wären sinnvoll hinsichtlich des Studiums des zeitlichen Verhaltens der ENDOR-Signale und der daraus zu ermittelnden Energietransferraten.

Die Erweiterung des Distant-ENDOR auf den Frequenzbereich des Q-Bands böte auf Grund der dann sichtbaren Abweichung von der Hochtemperaturnäherung in der Kernspinbesetzung die Möglichkeit, die Vorzeichen von Quadrupolkopplungskonstanten aus den Verhältnissen der Signalintensitäten zu bestimmen.

IX. Literaturverzeichnis

/1/ R.W. Terhune, J. Lambe, G. Makhov, L.G. Cross — Phys.Rev.Lett. 4,234(1960)

/2/ R.W. Terhune, J. Lambe, C. Kikuchi, J. Baker — Phys.Rev. 123,1265(1961)

/3/ J. Lambe, N. Laurance, E.C. McIrvine, R.W. Terhune — Phys.Rev. 122,1161(1961)

/4/ R.C. McCalley, A.L. Kwiram — Phys.Rev.Lett. 24,1279(1970)

/5/ R.C. McCalley — Thesis, Harvard University, Cambridge, USA, (1971)

/6/ L.R. Dalton, A.L. Kwiram — Bull.Amer.Phys.Soc. 16,93(1971)

/7/ L.R. Dalton — Thesis, Harvard University, Cambridge, USA, (1971)

/8/ L.R. Dalton, A.L. Kwiram — J.Am.Soc. 94:20,6930(1972)

/9/ W.Th. Wenckebach, L.A.H. Schreurs, H. Hoogstraate, T.J.B. Swanenburg, N.J. Poulis — Physica 52,455(1971)

/10/ W.Th. Wenckebach — Thesis, Kammerlingh Onnes Laboratorium der Rijksuniversität Leiden (1970)

/11/ E. Boroske, L. Mayas, K. Möbius — Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Köln (1975)

/12/ E. Boroske, K. Möbius — Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hannover (1976)

/13/ L.J.F. Broer — Physica 10,801(1943)

/14/ J.H. van Vleck — Phys.Rev. 74,1168(1948)

/15/	W.E. Blumberg	Phys.Rev. 119,79(1960)
/16/	H.E. Rohrschach Jr	Physica 30,38(1964)
/17/	G.R. Khutsishvilli	Sov.Phys.Usp. 8 ,743(1966)
/18/	A.M. Portis	Phys.Rev. 104,584(1956)
/19/	A. Kiel	Phys.Rev. 125,1451(1962)
/20/	M. Borghini	IInd Int.Conf. Polarised Targets, Berkeley, USA, (1971)
/21/	M. Borghini	Phys.Lett. 26A ,242(1968)
/22/	I. Solomon	Proceedings of the International Conference on Magnetic and Electric Resonance and Relaxation, Eindhoven, Holland, (1962)
/23/	M. Borghini	Phys.Rev.Lett. 20,419(1968)
/24/	R.V. Pound W.D. Knight	Rev.Sci.Instrum. 21,219(1950)
/25/	G.D. Watkins R.V. Pound	Phys.Rev. 82,343(1951)
/26/	G.D. Watkins	Thesis, Harvard University (1952)
/27/	R.V. Pound	Progr.Nucl.Phys. 2,21(1952)
/28/	D.G. Hughes M.R. Smith	Journ.Phys.E:Sci.Instr. 4, 13(1971)
/29/	C.P. Slichter	Principles of Magnetic Resonance Harper & Row, New York, (1963)
/30/	C. Heller H.M. McConnell	Journ.Chem.Phys. 32,1535(1960)
/31/	T. Cole C. Heller J. Lambe	Journ.Chem.Phys. 34,1447(1961)
/32/	L.R. Dalton A.L. Kwiram	Journ.Chem.Phys. 57,1132(1972)

/33/	J.S. Broadley D.W.J. Cruickshank J.D. Morrison J.M. Robertson F.R.S.&H.M.M. Shearer	Proc.Roy.Soc.(London) A251, 441(1959)
/34/	Landolt-Börnstein	Zahlenwerte und Funktionen, Band V, Springer, Berlin (1971)
/35/	M. Tinkham	Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw Hill, New York (1964)
/36/	G. Feher	Phys.Rev. 103,500(1956)
/37/	G. Feher	Phys.Rev. 114,1219(1959)
/38/	G. Feher E.A. Gere	Phys.Rev. 114,1245(1959)
/39/	A. Abragam B. Bleaney	Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford (1970)
/40/	H. Seidel	Z.Physik 165,218(1961)
/41/	H. Seidel	Z.Physik 165,239(1961)
/42/	J.S. Hyde	Proceedings of the International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, Stockholm (1966)
/43/	A.L. Kwiram	Journ.Chem.Phys. 55,2484(1971)
/44/	G.H. Rist J.S. Hyde	Journ.Chem.Phys. 52,4633(1970)
/45/	G.H. Rist J.S. Hyde T. Vänngård	Proc.Nat.Acad.Sci. 67,79(1970)
/46/	O.S. Leifson C.D. Jeffries	Phys.Rev. 122,1781(1961)
/47/	A.L. Kwiram	Ann.Rev.Phys.Chem. 22,133(1971) und Referenzen dort
/48/	K. Scheffler	IInd International Conference on Polarized Targets, Berkeley, USA (1971)
/49/	M. Borghini K. Scheffler	Nucl.Instr.Meth. 95.93(1971)

/50/	W. de Boer	Dynamic Orientation of Nuclei at Low Temperatures, CERN 74-11 (1974)
/51/	W. de Boer M. Borghini K. Morimoto T.O. Niinikoski F. Udo	Journ.Low Temp.Phys. 15, 249(1974)
/52/	A. Abragam W.G. Proctor	Compt.Rend. 246,2253(1958)
/53/	C.D. Jeffries	Dynamic Nuclear Orientation, Interscience, New York (1963)
/54/	A. Abragam M. Borghini	Progr.Low Temp.Phys. 4,384(1964)
/55/	M.A. Kozhushner B.N. Provotorov	Sov.Phys. Solid State 6,1152 (1964)
/56/	M. Borghini K. Scheffler	Phys.Rev.Lett. 26,1362(1971)
/57/	M. Borghini	Proton Spin Orientation CERN 68-32 (1968)
/58/	T.J. Schmugge C.D. Jeffries	Phys.Rev. 138,A1785(1965)
/59/	C.D. Jeffries	Electron Paramagnetic Resonance, (Hrsg.: S. Geschwind) Plenum Press, New York-London (1972)
/60/	W.Th. Wenckebach T.J.B. Swanenburg N.J. Poulis	Physica 46,303(1970)
/61/	W.Th. Wenckebach T.J.B. Swanenburg N.J. Poulis	Physica 50,289(1970)
/62/	H. Hoogstraate J.v. Houten L.A.H. Schreurs W.Th. Wenckebach N.J. Poulis	Physica 65,347(1973)
/63/	M. Borghini W. de Boer K. Morimoto	Phys.Lett. 48A,244(1974)
/64/	B.N. Provotorov	Sov.Phys.JETP 14,1126(1962)
/65/	B.N. Provotorov	Sov.Phys. Solid State 4,2155 (1963)

/66/	B.N. Provotorov	Sov.Phys. Solid State 5,411(1963)
/67/	A.C. Anderson S.R. Hartmann	Phys.Rev. 128,2033(1962)
/68/	J. Phillipot	Phys.Rev. 133,A471(1964)
/69/	J. Jeener H. Eisendraht R. van Steenwinkel	Phys.Rev. 133,A478(1964)
/70/	L.L. Buishvili	Sov.Phys. JETP 22,1277(1966)
/71/	B.N. Provotorov	Sov.Phys. JETP 15,611(1962)
/72/	A. Abragam	The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford (1961)
/73/	M. Goldman	Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford, Clarendon Press (1970)
/74/	K. Morimoto	IInd International Conference on Polarized Targets, Berkeley, USA (1971)
/75/	K. Morimoto	Journ.Chem.Soc.Jap. 35,1297 (1973)
/76/	K. Morimoto	Journ.Chem.Soc.Jap. 35,1305 (1973)
/77/	K. Morimoto	Thesis, University Tokyo, Japan, (1971)
/78/	V.A. Atsarkin M.I. Rodak	Sov.Phys. Solid State 11,493(1969)
/79/	V.A. Atsarkin et al.	Sov.Phys.JETP 28,877(1969)
/80/	C.F. Hwang D.H. Hill	Phys.Rev.Lett. 19,1011(1967)
/81/	L.C. Hebel	Solid State Physics (Hrsg.: F. Seitz & D. Turnbull), Band 15, Acad.Press, New York (1963)
/82/	J. Jeener	Advances in Magnetic Resonance (Hrsg. J.S. Waugh), Band 3, Academic Press, New York (1968)
/83/	A.G. Redfield	Phys.Rev. 98,1787(1955)

/84/ N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound — Phys.Rev. 73,679(1948)

/85/ F. Bloch — Phys.Rev. 70,460(1946)

/86/ N. Bloembergen — Physica 15,386(1949)

/87/ N. Bloembergen, S. Shapiro, P.S. Pershan, J.O. Artman — Phys.Rev. 114,445(1959)

/88/ P.S. Pershan — Phys.Rev. 117,109(1960)

/89/ G. Theobald — Compt.Rend.Acad.Sci.Paris t.268,B529(1969)

/90/ I. Solomon, J.Ezratty — Phys.Rev. 127,78(1962)

/91/ M. Goldman — Journ.Phys.Paris 25,843(1964)

/92/ N.F. Ramsey — Nuclear Moments, J.Wiley & Sons, New York (1953)

/93/ E.A.C. Lucken — Nuclear Quadrupol Coupling Constants, Academic Press, New York (1969)

/94/ A. Carrington, A.D. McLachlan — Introduction to Magnetic Resonance, Harper&Row, New York (1969)

/95/ H. Kopfermann — Kernmomente, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. (1956)

/96/ Landolt-Börnstein — Zahlenwerte und Funktionen, Band I, Springer, Berlin (1952)

/97/ R. Bersohn — Journ.Chem.Phys. 32,85(1959)

/89/ T.Caves, M. Karplus — Journ.Chem.Phys. 45,1670(1966)

/99/ P.L. Olympia Jr., L.Y. Wei, B.M. Fung — Journ.Chem.Phys. 51,1610(1969)

/100/ E.A.C. Lucken — Advances in Nuclear Quadrupole Resonance, Band 1 (Hrsg.: J.A.S. Smith), Heyden, London (1974)

/101/ M.D. Joesten, L.J. Schaad — Hydrogen Bonding, M. Dekker, New York (1974)

/102/ G. Soda, T. Chiba — Journ.Chem.Phys. 50, 439(1969)

/103/ S.R. Hartmann, E.L. Hahn — Phys.Rev.Lett. 12,246(1964)

/104/ A. Pines, M.G. Gibby, J.S. Waugh — Journ.Chem.Phys. 59,569(1973)

/105/ J.C.-Y. Koo — Thesis, Berkeley (1969)

/106/ R.E. Sluster, E.L. Hahn — Phys.Rev. 166,166(1968)

/107/ D.T. Edmonds, P.A. Spight — Phys.Lett. 34A, 326(1971)

/108/ R. Blinc, M. Mali, R. Osredkar, A. Prelensik, I. Zupančič, L. Ehrenberg — Journ.Chem.Phys. 57,5087 (1972)

X. Verwendete Konstanten und Symbole

Einheitlich verwendete Indizierung:

e	: für Elektronenzeemansystem
n	: " Kernzeemansystem
p	: " Protonenzeemansystem
d	: " Deuteronenzeemansystem
c	: " ^{13}C-Kernzeemansystem
int	: " Interaktionssystem

Konstanten:

h	: Planck'sche Konstante
k	: Boltzmannkonstante
e	: el. Ladung des Elektrons

Operatoren und Quantenzahlen:

$\mathcal{H}$	: Hamiltonoperator†
ρ	: Dichtematrixoperator
$\hat{S}$	: Elektronenspinoperator†
$\hat{I}$	: Kernspinoperator†
S	: Elektronenspinquantenzahl
m_S	: magnetische Elektronenspinquantenzahl
m_I	: " Kernspinquantenzahl

Felder:

H_o	: statisches Feld
H_{MW}	: Amplitude des Mikrowellenfeldes
H_{RF}	: " " Radiofrequenzfeldes
H_L	: lokales Feld der Elektronendipolwechselwirkungen

†im Text erklärte Indizierung

H_{int} : lokales Feld der Elektronendipol- und Hyperfeinwechselwirkungen

ΔH : Elektronenspinresonanzablage in Feldeinheiten

Frequenzen:

$\omega_e = 2\pi\nu_e$: Elektronenlarmorfrequenz

$\omega_n = 2\pi\nu_p$: Kernlarmorfrequenz

ω_{MW} : Mikrowellenkreisfrequenz

ω_{RF} : Radiokreisfrequenz

ω_L : lokale Frequenz der Elektronendipolwechselwirkungen

ω_{int} : lokale Frequenz der Elektronendipol- und Hyperfeinwechselwirkungen

$\Delta = \omega_e - \omega_{MW}$: Elektronenspinresonanzablage von der Larmorfrequenz ω_e

$\Delta\nu$: Frequenzabstand zweier Resonanzlinien†

$\langle\Delta\omega^2\rangle$: zweites Moment

Raten:

W : Rate eines induzierten magnetischen Resonanz-Übergangs

W_e : Rate der induzierten EPR-Übergänge

W_n : " " " NMR-Übergänge

$W^{\pm}$: " " " verbotenen EPR-Übergänge

W_{cr} : " " Elektronenspinkreuzrelaxationen

W_{crn} : " " Kern-Elektronkreuzrelaxationen

T_{1e}^{-1} : " " Elektronenspingitterrelaxationen

T_{1n}^{-1} : " " Kernspingitterrelaxationen

T'^{-1}_{1n} : " " Spingitterrelaxationen des "erweiterten Kernzeemansystems"

†im Text erklärte Indizierung

T_{1D}^{-1} : Rate der Spingitterrelaxationen eines Dipolsystems

T_{1int}^{-1} : Rate der Spingitterrelaxationen des Interaktionssystems

T_E^{-1} : Spinaustauschrate

T_2^{-1} : Spin-Spinrelaxationsrate

W_{pol} : Polarisationsrate

W_{depol} : Depolarisationsrate

Temperaturen:

T : Temperatur in K

T_L : " des Gitters

T_S : Spintemperatur

T_e : Spintemperatur des Elektronenzeemansystems

T_{SS} : " " Elektronendipolsystems

T_{int} : " " Interaktionssystems

T_n : " eines Kernzeemansystems

T'_n : " des "erweiterten Kernzeemansystems"

Inverse Temperaturen:

α : inverse Spintemperatur des Elektronenzeemansystems

γ' : inverse Spintemperatur des Elektronendipolsystems

γ : inverse Spintemperatur des Interaktionssystems

γ_L : " " " "
im Gleichgewicht mit dem Gitter

β' : inverse Spintemperatur des "erweiterten Kernzeemansystems"

β_n : inverse Spintemperatur eines Kernzeemansystems

β_L : " " " "
im Gleichgewicht mit dem Gitter

Spinanzahlen und Besetzungszahlen:

n	: Besetzungszahl eines Spinzustands
N_e	: Anzahl der Elektronen
N_{em_s}	: " " " im Zustand $\|m_s\rangle$
N_n	: " " Kerne
N_{nm_I}	: " " " im Zustand $\|m_I\rangle$

Signale:

A	: NMR-Signalamplitude†
J	: EPR- " †
ΔJ_{st}	: Amplitude des stationären Distant-ENDOR-Signals
ΔJ_n	: Amplitude des lock-in-detektierten Distant-ENDOR-Signals der Kernsorte n†

Kopplungskonstanten und Tensoren:

$\hat{a}_i$	: Hyperfeinkopplungskonstante des i-ten Kerns
$\hat{Q}_{ij}$	: Tensor der Quadrupolwechselwirkung
$\hat{V}_{ij}$	: " des elektrischen Feldgradienten
D_{ij}	: " der Dipolwechselwirkungen
eq	: Hauptwert des elektrischen Feldgradiententensors
η	: Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradiententensors

Weitere Symbole:

A_1, A_2	: Experimentelle EPR-Konstanten
a, b, c, α, β, γ,	: Kristallachsen und Winkel der Einheitszelle des Bernsteinsäureeinkristalls

†im Text erklärte Indizierung

b_o : Wechselwirkungsradius des paramagnetischen Zentrums

B_n : im Text erklärte Abkürzung

c, c^* : Mischungskoeffizienten im Spinsystem S = 1/2 und I = 1/2

Θ, Φ : Polar- und Azimutwinkel im Tensorhauptachsensystem X, Y, Z

ϑ, φ : Polar- und Azimutwinkel im kristallfesten System x, y, z

Δ_1 : Modulationsamplitude

E : Enhancementfaktor der Polarisation

f : "leakage-Faktor"

f_n : im Text erklärte Abkürzung

$g(\Delta)$: Linienformfunktion†

L : Spuleninduktivität

l : Richtungskosinus†

M_n : Quadrat des Zumischungsfaktors des Deuteronenspinzustands $|0\rangle$ zu den Zuständen $|+1\rangle$ und $|-1\rangle$

P : Polarisation†

P_{RF} : Radiofrequenzleistung

R : elektrischer Widerstand

r_{ij} : Abstand des i-ten vom j-ten Spin

σ : Proportionalitätsfaktor zwischen T_{1n}^{-1} und T_{1e}^{-1}

S : Sättigungsparameter†

Z : Zustandssumme

γ_e : gyromagnetisches Verhältnis der Elektronen

γ_n : " " " Kerne

C_n : Kernspinkonzentration

†im Text erklärte Indizierung

Diese Arbeit wurde am Institut für Molekülphysik, WE 02 des Fachbereichs Physik der Freien Universität angefertigt und von Prof. Dr. K. Möbius betreut.

Ich danke den Mitgliedern der Arbeitsgruppe "Spektroskopie organischer Moleküle" für viele Anregungen und wissenschaftliche Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt den Herren M. Plato und M. Striegnitz für die Erstellung bzw. Bearbeitung wichtiger Rechenprogramme.

Herrn R. Biehl und Herrn K.-P. Dinse gilt mein Dank für die Weitergabe experimenteller und theoretischer Erfahrung.

Herrn L. Mayas danke ich vor allem für seine Unterstützung bei der Probenpräparation und der Ausmessung von Einkristalldaten der Bernsteinsäure.

Für die Herstellung der partiell deuterierten Substanzen und umfangreiche Diskussionen über die Probenauswahl danke ich den Herren K. Hinrichs und W. Lubitz (Institut für Organische Chemie, WE 02, FU Berlin).

Den Herren D. Ploumbidis und T. Seiler (Institut für Atom- und Festkörperphysik, WE 1B) gilt mein Dank für die Bereitstellung von Geräten zum Aufbau des direkten NMR-Nachweises.

Ich danke auch den Mechanikern der Institutswerkstatt für umfangreiche und qualifizierte Arbeiten am experimentellen Aufbau.

Die Arbeit wurde durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs Hyperfeinwechselwirkungen gefördert.

Berlin, Juli 1976

Lebenslauf

Am 29. 10. 38 wurde ich als Sohn des Tischlers Gustav Boroske und der Schneiderin Alma Boroske, geb. Moldenhauer, in Leipzig (Bessarabien) geboren.

Nach Besuch der Volksschule in Karlshausen (Warthegau) und Minden i.W. erlernte ich vom 1. 4. 53 bis 30. 9. 56 den Beruf des Modelltischlers.

Nach einer halbjährigen Tätigkeit im Lehrberuf erwarb ich vom 1. 4. 57 bis 28. 7. 58 die Fachschulreife und schloß zwei halbjährige Industriepraktika im Flugzeugbau und im Schiffbau an.

Vom 1. 10. 59 bis 19. 7. 62 studierte ich Flugzeugbau an der Staatlichen Ingenieurschule Aachen mit dem Ingenieurexamen als Abschluß. Außerdem erwarb ich in einer Sonderprüfung die Hochschulreife.

Ein halbes Jahr, vom 1. 10. 62 bis 31. 3. 63, war ich als Ingenieur am Institut für Kolbenmaschinen der TH Braunschweig tätig.

Am 1. 4. 63 begann ich in Braunschweig mit dem Physikstudium und machte im 6. Semester das Vordiplom. An der TU Berlin beendete ich das Physikstudium am 15. 7. 70 als Diplomingenieur. Meine Diplomarbeit mit dem Thema "Nachweis von Doppelresonanzübergängen im angeregten $4\,^2P_{3/2}$-Zustand von $^{39}K^-$ und ^{41}K" habe ich am Institut für Kernphysik der TU Berlin unter der Betreuung von Prof. D. Zimmermann angefertigt.

Vom Frühjahr 1971 bis 31. 5. 76 war ich in der Arbeitsgruppe "Spektroskopie organischer Moleküle" als Assistent tätig.

Meine akademischen Lehrer waren: Iglisch, Sambraus, Rehbock, Cario, Spandau, Hartmann, Ludwig, Kowalsky, Rieder, Kertz, Justi, Kessler, Kohler, Molière, Haug, Witt, Gundlach, Gobrecht, Boersch, Jaeckel, Broser, Bucka.

Berlin, Juli 1976

Fred Höpfner · Dissertationsdruck · Pestalozzistraße 106 · 1000 Berlin 12
Tel.: 3128885 · 3138198